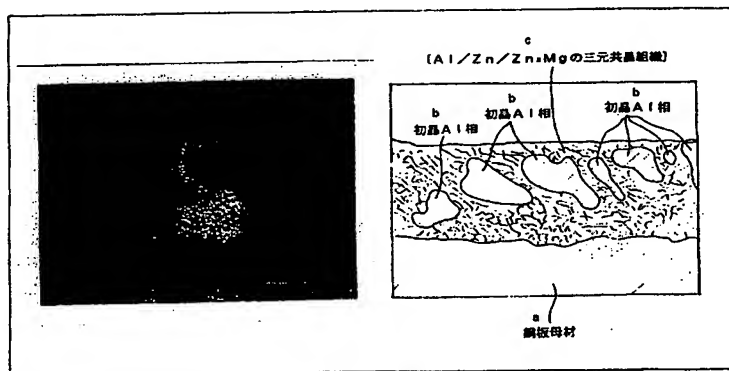


(51) 国際特許分類6 C23C 2/06, 2/26	A1	(11) 国際公開番号 WO98/26103 (43) 国際公開日 1998年6月18日(18.06.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04594 (22) 国際出願日 1997年12月12日(12.12.97) (30) 優先権データ 特願平8/352467 1996年12月13日(13.12.96) JP 特願平9/63923 1997年3月4日(04.03.97) JP 特願平9/162035 1997年6月5日(05.06.97) JP 特願平9/316631 1997年11月4日(04.11.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小松厚志(KOMATSU, Atsushi)(JP/JP) 〒594 大阪府和泉市小田町586-1-1-1304 Osaka, (JP) 辻村太佳夫(TSUJIMURA, Takao)(JP/JP) 〒554 大阪府大阪市此花区伝法5-1-18-301 Osaka, (JP) 渡辺幸一(WATANABE, Kouichi)(JP/JP) 〒593 大阪府堺市家原寺町2-1-3-105 Osaka, (JP) 山本信彦(YAMAKI, Nobuhiko)(JP/JP) 〒592 大阪府高石市取石2-38-25 Osaka, (JP)	(74) 代理人 弁理士 和田憲治(WADA, Kenji) 〒162 東京都新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ谷601号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: HOT-DIP Zn-Al-Mg COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND SURFACE APPEARANCE AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称 耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板およびその製造法



a ... substrate steel sheet
b ... proeutectic Al phase
c ... Al/Zn/Mg ternary eutectic structure

(57) Abstract

A steel sheet having on the surface thereof a coating layer which is formed by hot dipping and which consists of 4.0 to 10 wt.% of Al, 1.0 to 4.0 wt.% of Mg and the balance consisting of Zn and unavoidable impurities, the coating layer having a metallic structure in which a proeutectic Al phase or both of a proeutectic Al phase and a single Zn phase are dispersed in a matrix of an Al/Zn/Mg ternary eutectic structure. The coating layer having such a metallic structure can be formed by properly controlling the rate of cooling the coating layer adhering to the steel strip pulled up from a plating bath in continuous plating equipment and the temperature of the plating bath and/or by adding proper amounts of Ti and B into the plating bath. The streaking inherent in such a coated steel sheets is inhibited by controlling the configuration of a magnesium-containing film generated until the solidification of the coating layer or by the addition of a proper amount of Be into the plating bath.

(57) 要約

Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部が Zn
および不可避免的不純物からなる熔融 Zn-Al-Mg めっき層を鋼板表
面に形成した熔融 Zn 基めっき鋼板であって、当該めっき層が、〔Al
/ Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 Al 相〕または
〔初晶 Al 相〕と〔Zn 单相〕が混在した金属組織を有する耐食性およ
び表面外観の良好な熔融 Zn-Al-Mg めっき鋼板。

この金属組織をもつめっき層を得るために、連続熔融めっき設備にお
いて、めっき浴から引き上げられた鋼帯に付着するめっき層の冷却速度
とめっき浴温を適正に制御するかおよび／または適量の Ti と B をめっ
き浴中に添加する。このめっき鋼板特有の縞模様の発生を、めっき層が
凝固するまでの間に発生する含 Mg 含有皮膜の形態制御或いはめっき浴
中への適量の Be の添加によって抑制する。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	GB	イギリス	MC	モナコ	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	ジョージア	MD	モルドバ	TG	タンザニア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	GU	グアテマラ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	HN	ホンデュラス	MW	モザンビーク	US	米国
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	ココス (パーム) 諸島	IS	アイスランド	NL	オランダ	WU	ウイグル
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CN	中国	RR	ロシア連邦	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LL	リベリア	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
DK	デンマーク	LS	レソト	SK	スロバキア		
EE	エストニア			SL	シエラレオネ		

明 細 書

耐食性および表面外観の良好な溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板およびその製造法

技術分野

本発明は、耐食性と表面外観の良好な溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板およびその製造法に関する。

背景技術

Zn 中に Al と Mg を適量含有させた溶融めっき浴に鋼板を浸漬して該合金のめっきを施した鋼板は良好な耐食性を示すことが知られているので、従来より、この種の $Zn - Al - Mg$ 系めっき鋼板について種々の開発研究が進められてきた。しかし、現在のところ、この系統のめっき鋼板の工業製品としての商業的成功例を見ない。

例えば、米国特許第3,505,043号明細書において、 $Al : 3 \sim 17$ 重量％、 $Mg : 1 \sim 5$ 重量％、残部が Zn からなる溶融めっき浴を用いた耐食性に優れた溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板が提案されて以来、この種の基本浴組成に対して各種の添加元素を配合したり製造条件を規制することにより、一層の耐食性や製造性を改善する提案が特公昭64-8702号公報、特公昭64-11112号公報、特開平8-60324号公報等になされている。

発明の目的

かような溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板の工業的な製造にあたっては、得られる溶融めっき鋼板が優れた耐食性を有することはもとより、耐食性と表面外観が良好な鋼帯製品を製造性よく生産できることが必要

である。すなわち、通常の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融アルミめっき鋼板の製造に用いられているような通常の連続溶融めっき設備に鋼帯を連続的に通板することにより、耐食性と表面外観の良好な溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼板が安定して生産できることが必要である。本明細書において、鋼帯を連続溶融めっき設備に通板して製造される溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼帯であっても、便宜上、溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼板と呼ぶことがある。すなわち、めっき鋼板とめっき鋼帯は同じものを表すものとする。

$Zn-Al-Mg$ の三元平衡状態図上では、 Al が約 4 重量%付近で Mg が約 3 重量%近傍において、融点が最も低くなる三元共晶点（融点 = 343℃）が見られる。したがって、 $Zn-Al-Mg$ の三元合金を基本とした溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼板の製造にあたっては、一見したところ、この三元共晶点の近傍の組成とすることが有利である。

しかし、この三元共晶点近傍の浴組成を採用した場合に、めっき層の金属組織中に $Zn_{11}Mg_2$ 系の相、実際には $Al/Zn/Zn_{11}Mg_2$ の三元共晶の素地自体或いはこの素地中に〔初晶 Al 相〕または〔初晶 Al 相〕と〔 Al 単相〕が混在した $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が局部的に晶出する現象が起きる。この局部的に晶出した $Zn_{11}Mg_2$ 系の相は他の相（ Zn_2Mg 系の相）よりも変色しやすく、放置しておくと、この部分が非常に目立った色調となり、表面外観を著しく悪くする。したがって、めっき鋼板としての製品価値を著しく低下させる。

加えて、本発明者らの経験によると、この $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が局部的に晶出した場合に、その晶出部分が優先的に腐食される現象が起きることも明らかとなった。

したがって、本発明の目的はこのような問題を解決し、耐食性と表面外観の良好な溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼板を提供しようとするものである。

さらに本発明者らは、この系のめっき浴に対し、鋼帯を連続的に浸漬し浴から引き上げるという通常の溶融めっき操作を適用すると、板の幅方向に延びる線状の縞模様が発生することを経験した。このような線状の縞模様は、Mgを含有しないZn基めっき鋼板の製造時には、例えば浴中にAlが添加されていても、通常の条件では生じないし、また溶融Alめっき鋼板でも例を見ない。本発明者らは、この原因はめっき浴中のMgが関与していること、すなわち、間隔をあけながら発生する板幅方向の線状の縞模様はMg含有溶融Zn基めっき鋼板特有のものであることを見いだした。

これは、浴から引き上げられた直後の鋼帯に付着しためっき層表面には、その溶融状態で含Mg酸化皮膜が生成し、その生成によって、めっき層表面部の表面張力や粘性が、他の溶融Znめっき鋼板や溶融Alめっき鋼板のものにはない特殊なものとなるからであろうと本発明者らは考えている。この特殊な問題を解決することも該めっき鋼板の工業的生産には欠かせない。

したがって、本発明は、該模様のない表面外観の良好な該鋼板を得ることも目的の1つとしている。

発明の開示

本発明によれば、Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部がZnおよび不可避免の不純物からなる溶融Zn-Al-Mgめっき層を鋼板表面に形成した溶融Zn基めっき鋼板であって、当該めっき層が、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に[初晶Al相]、または[初晶Al相]と[Zn単相]が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板を提供する。

当該めっき層の金属組織は、好ましくは、[初晶Al相]と[Al/

Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織) の合計量が 80 容積% 以上で, [Zn 単相] が 15 容積% 以下 (0 容積% を含む) である。

この金属組織のめっき層を有する熔融めっき鋼板は, Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部が Zn および不可避免の不純物からなる熔融めっき浴を用いて熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板を製造するさいに, 該めっき浴の浴温を融点以上 450℃ 以下とし且つ熔融めっき層の凝固完了までの冷却速度を 10℃/秒以上に制御するか, または該めっき浴の浴温を 470℃ 以上とし且つ熔融めっき層の凝固完了までのめっき後の冷却速度を 0.5℃/秒以上に制御することによって製造することができる。

さらに本発明によれば, Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, 残部が Zn および不可避免の不純物からなるめっき層を鋼板表面に形成した熔融 Zn 基めっき鋼板であって, 当該めっき層が, [Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に [初晶 Al 相], または [初晶 Al 相] と [Zn 単相] が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好な熔融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板を提供する。この Ti・B 添加めっき層の金属組織は, 好ましくは, [初晶 Al 相] と [Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の合計量 : 80 容積% 以上, [Zn 単相] : 15 容積% 以下 (0 容積% を含む) である。

この Ti・B 添加熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の場合には, Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, 残部が Zn および不可避免の不純物からなる熔融めっき浴を使用し, 該めっき浴の浴温を融点以上 410℃ 未満とし且つめっき後の冷却速度を 7℃/秒以上に制御するか, または該めっき浴の浴温を 410℃ 以上とし且つめっき後の

冷却速度を $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上に制御することによって、 $[\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶 Al 相〕、または〔初晶 Al 相〕と〔Zn 単相〕が混在した金属組織を有する溶融めっき鋼板を製造することができる。

さらに本発明によれば、この系統の溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ めっき鋼板に発生しやすい板幅方向の線状の縞模様を抑制するには、浴から連続的に引き上げられる鋼帯表面に付着した溶融状態のめっき層が凝固するまでにその表層に生成する含 Mg 酸化皮膜の形態制御を行うこと、より具体的には、ワイピングガス中の酸素濃度を 3 vol. % 以下に調節するか、或いは、浴から引き上げられる鋼板を大気雰囲気から隔離するシールボックスを設け、このシールボックス内の酸素濃度を 8 vol. % 以下とするのが有利であることがわかった。

さらに、本発明によれば、この板幅方向の線状の縞模様は、該めっき浴に適量の Be を添加しておく、具体的には 0.001 ~ 0.05 重量% の Be を添加しておく、その発生を抑制できることがわかった。したがって、本発明はまた、Al : 4.0 ~ 10 重量%、Mg : 1.0 ~ 4.0 %、必要に応じて、Ti : 0.002 ~ 0.1 重量% および B : 0.001 ~ 0.045 重量%、残部が Zn および不可避免の不純物からなる溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき浴に、Be : 0.001 ~ 0.05 重量% を添加してなる溶融めっき浴を用いて製造された、該縞模様のない溶融 Zn 基めっき鋼板を提供する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に従う溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ めっき鋼板のめっき層断面の金属組織を示す電子顕微鏡 2 次電子像写真とその説明図である。

図 2 は、図 1 の金属組織のうちの〔Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織〕からなる素地部分を拡大した電子顕微鏡 2 次電子像写真とその説明図である。

図 3 は、本発明に従う熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板のめっき層断面の金属組織（Zn 単相を含む以外は図 1 のものと同じ組織）を示す電子顕微鏡 2 次電子像写真とその説明図である。

図 4 は、本発明に従う熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板のめっき層断面の金属組織（Zn 単相を含む以外は図 1 のものと同じ組織であり、図 3 よりも初晶 Al 相が小さい組織）を示す電子顕微鏡 2 次電子像写真とその説明図である。

図 5 は、目視可能な大きさの斑点状の Zn₁₁Mg₂系の相が点々と現れた熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の表面を写した写真である。

図 6 は、図 5 の斑点の部分を裁断した断面の電子顕微鏡 2 次電子像写真（倍率 2 0 0 0 倍）である。

図 7 は、図 6 の組織のうち三元共晶部分を拡大して写した電子顕微鏡 2 次電子像写真（倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

図 8 は、図 5 の斑点の境界部分の電子顕微鏡 2 次電子像写真（倍率 1 0 0 0 0 倍）であり、上半分は Zn₂Mg 系の相の素地部分、下半分は斑点部分の Zn₁₁Mg₂系の相の素地部分である。

図 9 は、実施例 3 の表 3 中の Na 3 と Na 1 4 のめっき鋼板から 1 7 mm × 1 7 mm のサンプルを採取して測定した X 線回折図であり、図 9 の上段のチャートは該 Na 3 のもの、また、中段と下段のものは該 Na 1 4 の Zn₁₁Mg₂系の相の斑点が試料面積中に一部含まれるようにしてサンプルを採取したものである。

図 1 0 は、本発明の熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の有利な製造条件の範囲を示す図である。

図 1 1 は、Ti・B 添加浴を用いた熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板

の有利な製造条件の範囲を示す図である。

図 1 2 は、大気雰囲気中に設置したワイピングノズルを用いて溶融めっき層の目付量を調節する状態を示す溶融めっき設備の要部断面図である。

図 1 3 は、シールボックス内に設置したワイピングノズルを用いて溶融めっき層の目付量を調節する状態を示す溶融めっき設備の要部断面図である。

図 1 4 は、溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板の表面に対して測定した凹凸形状曲線の例を示すチャートである。

図 1 5 は、溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板の急峻度と縞模様目視評価との関係を示すデータ表とグラフである。

図 1 6 は、溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板の表面に現れた縞模様の評価基準の代表例を示すものであり、(a)から(d)の順に縞模様が少ない。

発明の好ましい形態

本発明に従う溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板は、 $Al : 4.0 \sim 10$ 重量%， $Mg : 1.0 \sim 4.0$ 重量%，残部が Zn および不可避的不純物からなる溶融めっき浴を用いて溶融めっきされたものであり，得られるめっき層も前記のめっき浴組成に実質的に等しいものであるが，そのめっき層の組織を， $[Al / Zn / Zn_2Mg \text{ の三元共晶組織}]$ の素地中に〔初晶 Al 相〕が混在した金属組織としたこと，または，該素地中に〔初晶 Al 相〕および〔 Zn 単相〕が混在した金属組織としたことに特徴があり，これにより，耐食性，表面外観および製造性を同時に改善したものである。

ここで， $[Al / Zn / Zn_2Mg \text{ の三元共晶組織}]$ とは，例えば図 2 の電子顕微鏡写真にその代表例を示すように， Al 相と， Zn 相と，金属間化合物 Zn_2Mg 相との三元共晶組織であり，この三元共晶組織

を形成している A 1 相は実際には A 1 - Z n - M g の三元系平衡状態図における高温での「A 1” 相」(Z n を固溶する A 1 固溶体であり、少量の M g を含む) に由来するものである。この高温での A 1” 相は常温では通常は微細な A 1 相と微細な Z n 相に分離して現れる。また、該三元共晶組織中の Z n 相は少量の A 1 を固溶し、場合によってはさらに少量の M g を固溶した Z n 固溶体である。該三元共晶組織中の Z n₂M g 相は、Z n - M g の二元系平衡状態図の Z n : 約 8 4 重量% の付近に存在する金属間化合物相である。この 3 つの相からなる三元共晶組織を本明細書では〔A 1 / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕と表す。

また、〔初晶 A 1 相〕とは、例えば図 1 の電子顕微鏡写真にその代表例を示すように、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは A 1 - Z n - M g の三元系平衡状態図における高温での「A 1” 相」(Z n を固溶する A 1 固溶体であり、少量の M g を含む) に由来するものである。高温での A 1” 相はめっき浴組成や冷却条件に応じて固溶する Z n 量や M g 量が相違する。そして高温での A 1” 相は常温では通常は微細な A 1 相と微細な Z n 相に分離する。事実、この部分をさらにさらにマクロ観察すると微細な Z n が析出した組織を見ることができ、前記の三元共晶組織の素地中にはっきりとした境界をもって現れる島状の形状は高温での A 1” 相の形骸を留めたものであると見てよい。この高温での A 1” 相 (A 1 初晶と呼ばれる) に由来し且つ形状的には A 1” 相の形骸をほぼ留めている相を本明細書では〔初晶 A 1 相〕と呼ぶ。この〔初晶 A 1 相〕は前記の三元共晶組織の A 1 相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Z n 单相〕とは、例えば図 3 の電子顕微鏡写真にその代表例を示すように、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相 (前記の初晶 A 1 相よりはやや白く見える) であり、実際には少量の A 1 さらには少量の M g を固溶していることもある。この〔Z

n 単相〕は前記の三元共晶組織の Z n 相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また本明細書において、〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 A l 相〕、または〔初晶 A l 相〕と〔Z n 単相〕が混在した金属組織のことを「Z n₂M g 系の相」と呼ぶことがある。また本明細書において「Z n₁₁M g₂系の相」と呼ぶものは、〔A l / Z n / Z n₁₁M g₂の三元共晶組織〕の素地自体の金属組織、或いはこの素地中に〔初晶 A l 相〕、または〔初晶 A l 相〕と〔Z n 単相〕が混在した金属組織を表す。後者の Z n₁₁M g₂系の相が目視可能な大きさの斑点状として現れると表面外観を著しく悪くし、耐食性も低下する。本発明に従うめっき層は、目視可能な大きさの斑点状の Z n₁₁M g₂系の相が実質上存在しない点に特徴がある。

このように、本発明に従う溶融 Z n - A l - M g めっき鋼板は特定の金属組織を有する点に特徴があるが、まず、当該めっき鋼板の基本的なめっき組成から説明する。

めっき層中の A l は、当該めっき鋼板の耐食性を向上させる作用を供するとともにめっき浴中の A l はめっき浴表面に M g 酸化物系のドロスが発生するのを抑制する作用を供する。A l 含有量が 4.0 重量%未満では該鋼板の耐食性向上効果が十分ではなく、また M g 酸化物系のドロス発生を抑制する効果も低い。他方、A l 含有量が 10 重量%を越えると、めっき層と母材鋼板との界面で F e - A l 合金層の成長が著しくなり、めっき密着性が悪くなる。好ましい A l 含有量は 4.0 ~ 9.0 重量%、更に好ましい A l 含有量は 5.0 ~ 8.5 重量%、一層好ましい A l 含有量は 5.0 ~ 7.0 重量%である。

めっき層中の M g は、めっき層表面に均一な腐食生成物を生成させて当該めっき鋼板の耐食性を著しく高める作用を供する。M g 含有量が 1.0 %未満ではかような腐食生成物を均一に生成させる作用が十分ではなく、

他方、Mg含有量が4.0%を越えてもMgによる耐食性向上効果は飽和し、かえってめっき浴中にMg酸化物系のドロスが発生しやすくなるので、Mg含有量は1.0～4.0%とする。好ましいMg含有量は1.5～4.0重量%、さらに好ましいMg含有量は2.0～3.5重量%、一層好ましいMg含有量は2.5～3.5重量%である。

このようなAl量とMg量をZn中に含むZn-Al-Mgの三元組成において、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が晶出すると前記したように表面外観を悪くすると共に耐食性も悪くすることがわかった。他方、めっき層の組織を、〔Al/Zn/ Zn_2Mg の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕、または〔初晶Al相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織としたものでは、表面外観が極めて良好で且つ耐食性にも優れることがわかった。

ここで〔Al/Zn/ Zn_2Mg の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕が混在した組織とは、めっき層断面をミクロ的に観察したときに、〔Al/Zn/ Zn_2Mg の三元共晶組織〕の素地中に最初に析出した〔初晶Al相〕が混在した金属組織である。

図1は、その代表的な金属組織を示すめっき層断面の電子顕微鏡2次電子像（倍率：2000倍）であり、下方の鋼板母材（やや黒っぽく見える部分）の表面に熔融めっきされためっき層の組成は6Al-3Mg-Zn（Alほぼ6重量%、Mgほぼ3重量%、残部Zn）である。図1の写真の組織を描写し、組織中の相を解説した図を右側に示したが、同図に示すように〔Al/Zn/ Zn_2Mg の三元共晶組織〕の素地中に独立した島状の〔初晶Al相〕が混在した状態にある。

図2は、図1における〔Al/Zn/ Zn_2Mg の三元共晶組織〕の素地部分を拡大した電子顕微鏡2次電子像（倍率：10000倍）であり、同右の描写解説図に示したように、この素地は、Zn（白色部）とAl（黒っぽく粒状に見える部分）と Zn_2Mg （残部の棒状に見える

部分) とからなる三元共晶組織を有している。

また、〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 A l 相〕と〔Z n 単相〕が混在した組織とは、めっき層断面をミクロ的に観察したときに、〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 A l 相〕と〔Z n 単相〕が混在した金属組織である。すなわち、少量の〔Z n 単相〕が晶出している以外は前者の金属組織と変わりはなく、この〔Z n 単相〕が少量晶出していても耐食性や外観は前者の組織と実質的に同様に優れている。

図 3 は、その代表的な金属組織を示すめっき層断面の電子顕微鏡 2 次電子像 (倍率: 2 0 0 0 倍) であり、めっき層の組成は 6 A l - 3 M g - Z n (A l ほぼ 6 重量%, M g ほぼ 3 重量%, 残部 Z n) である。図 3 に見られるように、〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に独立した島状の〔初晶 A l 相〕が混在している点は図 1 のものと同じであるが、さらに島状の独立した〔Z n 単相〕 (初晶 A l 相よりやや薄い灰色をした部分) が存在している。

図 4 は、図 3 のものと同じめっき組成のものを、熔融めっき後の冷却速度を図 3 のものより速くした場合に得られた金属組織のめっき層断面の電子顕微鏡 2 次電子像 (倍率: 2 0 0 0 倍) である。図 4 の組織では、図 3 のものよりも〔初晶 A l 相〕がやや小さくなり、その近傍に〔Z n 単相〕が存在しているが、〔初晶 A l 相〕と〔Z n 単相〕が〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に混在している点では変わりはない。

めっき層全体に占めるこれらの組織の割合は、前者のもの、すなわち〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に最初に析出した〔初晶 A l 相〕が点在した金属組織では、〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕 + 〔初晶 A l 相〕の合計量が 8 0 容積%以上、好ましくは 9 0 容積%以上、更に好ましくは 9 5 容積%以上である。残部には Z

$\text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}$ の二元共晶または Zn_2Mg が少量混在してしてもよい。

後者のもの、すなわち、 $[\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶 Al 相〕が点在し且つ〔Zn 単相〕が晶出した金属組織では、 $[\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}]$ の三元共晶組織 + 〔初晶 Al 相〕の合計量が 80 容積%以上、〔Zn 単相〕が 15 容積%以下である。残部には $\text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}$ の二元共晶または Zn_2Mg が少量混在していてもよい。

前者および後者の両組織とも、 $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ 系の相は実質的に存在しないことが望ましい。この $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ 系の相は、本発明に従うめっき組成範囲では、 $[\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_{11}\text{Mg}_2]$ の三元共晶組織の素地中に〔Al 初晶〕または〔Al 初晶〕と〔Zn 単相〕が混在した金属組織の相として“斑点状”に現れやすくなることがわかった。

図 5 は、 $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ 系の相が斑点状に現れためっき鋼板（後記実施例 3 の表 3 中の No 13 のもの）の表面外観を写した写真である。図 5 に見られるように、半径が約 2 ～ 7 mm の斑点（青く変色したもの）が母相中に点々と現れている。この斑点の大きさは浴温と溶融めっき層の冷却速度に依存して異なってくる。

図 6 は、図 5 に現れた斑点部分を通して試料を剪断し、その断面を見た電子顕微鏡 2 次電子像（倍率：2000 倍）である。図 6 に見られるように、この斑点部分の組織は、 $[\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_{11}\text{Mg}_2]$ の三元共晶組織の素地中に〔Al 初晶〕が混在したものである。なお試料によっては、該素地中に〔Al 初晶〕と〔Zn 単相〕が混在することもある。

図 7 は、図 6 の素地部分（Al 初晶を含まない部分）だけを倍率を上げて見た電子顕微鏡 2 次電子像（倍率：10000 倍）であり、白っぽく縞状に伸びる Zn の間に $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ と Al（やや黒っぽく粒状に見える部分）が存在した三元共晶組織すなわち $[\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_{11}\text{Mg}_2]$

の三元共晶組織〕が明瞭に現れている。

図 8 は、図 5 のように現れた斑点部分について、母相と斑点相の境界部分を見た電子顕微鏡 2 次電子像（倍率：1 0 0 0 0 倍）であり、図 8 の写真において上半分は母相部分、下半分は斑点相である。上半分の母相部分は、図 2 のものと同様の〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕であり、下半分は図 7 と同様の〔A l / Z n / Z n₁₁M g₂の三元共晶組織〕が写っている。

これらの図 5 ～図 8 から、斑点状の Z n₁₁M g₂系の相は、実際には〔A l / Z n / Z n₁₁M g₂の三元共晶組織〕の素地中に〔A l 初晶〕または〔A l 初晶〕と〔Z n 単相〕が混在した金属組織を有するものであること、そして、この Z n₁₁M g₂系の相は、Z n₂M g 系の相の母地中に、すなわち〔A l / Z n / Z n₂M g の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 A l 相〕または〔初晶 A l 相〕と〔Z n 単相〕が混在した金属組織の母地中に、目視可能な大きさの斑点として点々と出現することがわかる。

図 9 は、前記のような金属組織を特定する根拠となった X 線回折の代表例を示したものである。図中の○印のピークは Z n₂M g 金属間化合物のもの、×印のピークは Z n₁₁M g₂金属間化合物のものである。いずれの X 線回折も、1 7 m m × 1 7 m m の方形のめっき層サンプルを採取し、この方形サンプル表面に C u - K α 管球、管電圧 1 5 0 K v、管電流 4 0 m A の条件で X 線を照射して行ったものである。

図 9 の上段のチャートは後記実施例 3 の表 3 中の Na 3 のもの、中段と下段のチャートは同表 3 中の Na 1 4 のものであり、中段と下段のものは、Z n₁₁M g₂系の相の斑点が試料面積中に一部含まれるようにしてサンプルを採取したものである。採取サンプル面積内の斑点面積の割合は目視観察で、中段のものは約 1 5 %、下段のものは約 7 0 % である。これらの X 線回折から、図 2 に見られる三元共晶組織は〔A l / Z n / Z n₂

Mgの三元共晶組織〕であること、図7に見られる三元共晶組織は〔Al/Zn/Zn₁₁Mg₂〕であることが明らかである。

このような金属組織上の観点から、後記の実施例の表3および表5～6更には後述の図10において、Zn₁₁Mg₂系の相が実質上存在しない本発明に従うめっき層は「Zn₂Mg」と表示し、Zn₂Mg系の相の母地中に目視可能な大きさの斑点状のZn₁₁Mg₂系の相が現れたものは「Zn₂Mg + Zn₁₁Mg₂」として表示している。このような斑点状のZn₁₁Mg₂系の相が現れると耐食性を劣化させると共に表面外観を著しく低下させる。したがって、本発明に従うめっき層は、目視観察できるような大きさのZn₁₁Mg₂系の相が実質的に存在しない金属組織、すなわち実質上Zn₂Mg系の相からなることが望ましい。

より具体的には、本発明に従う前記範囲の組成をもつ熔融Zn-Al-Mgめっき鋼板のめっき層は、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地が50～100容積%未満の範囲で存在し、この共晶組織の素地中に島状の〔初晶Al相〕が0を超え～50容積%までの範囲で存在し、場合によっては、さらに島状の〔Zn単相〕が0～15容積%存在したものであって、めっき層の表面を肉眼で観察したときに、斑点状に現れるZn₁₁Mg₂系の相（Al/Zn/Zn₁₁Mg₂の三元共晶組織の素地をもつ相）は、目視可能な大きさでは存在しないものである。すなわち、当該めっき層の金属組織は、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地：50～100容積%未満、〔初晶Al相〕：0を超え～50容積%、および〔Zn単相〕：0～15容積%から実質的になる。

ここで、“実質的になる”とは、他の相、代表的には斑点状のZn₁₁Mg₂系の相が外観に影響を与えるような量では存在しないということであり、目視観察で判別できないような少量のZn₁₁Mg₂系の相は存在していても、このような少量である限り、耐食性および表面外観に特

に影響を及ぼさないので許容され得る。すなわち、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が肉眼で斑点状に観察されるような量で存在する場合には、外観と耐食性に悪い影響を与えるので、本発明の範囲外である。また、 Zn_2Mg 系の二元共晶や $Zn_{11}Mg_2$ 系の二元共晶なども、肉眼で目視観察では判別できないような微量で存在することも許容され得る。

本発明に従う金属組織の溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき鋼板を製造するには、前記組成の溶融めっき浴の浴温とめっき後の冷却速度を代表的には図5に示した斜線域の範囲に制御すればよいことがわかった。

すなわち、図10に見られるように、また、後記の実施例で示すように、浴温が $470^{\circ}C$ より低く且つ冷却速度が $10^{\circ}C/秒$ より遅いと、前記の $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が斑点状に現れ、本発明の目的が達成できないのである。このような $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が現れること自体は、 $Zn-Al-Mg$ 三元平衡状態図上における三元共晶点近傍の平衡相を見れば或る程度は理解できる。

ところが、浴温が $450^{\circ}C$ を越えると、さらに好ましくは $470^{\circ}C$ 以上となると、冷却速度の影響は少なくなり、前記の $Zn_{11}Mg_2$ 系の相は現れず、本発明で規定する金属組織が得られることがわかった。同様に、浴温が $450^{\circ}C$ 以下でも、さらに好ましくは $470^{\circ}C$ 以下でも冷却速度を $10^{\circ}C/秒$ 以上、さらに好ましくは $12^{\circ}C/以上$ とした場合には、本発明で規定する金属組織が得られることがわかった。これは、 $Zn-Al-Mg$ の三元平衡状態図からは予期できない組織状態であり、平衡論的には説明できない現象である。

この現象を利用すると、連続溶融めっき設備において、 $Al: 4.0 \sim 10$ 重量％、 $Mg: 1.0 \sim 4.0$ 重量％、残部が Zn および不可避免的不純物からなる溶融めっき浴とし、このめっき浴の浴温を融点以上 $450^{\circ}C$ 以下好ましくは $470^{\circ}C$ 未満とし且つめっき後の冷却速度を $10^{\circ}C/$

秒以上好ましくは $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上に制御して鋼板表面に熔融めっきを施せば、或いは、めっき浴の浴温を 470°C 以上とし且つめっき後の冷却速度を任意として（実操業上の下限値である $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上として）鋼板表面に熔融めっきを施せば、前記した本発明に従う金属組織のめっき層をもつ耐食性および表面外観の良好な熔融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ めっき鋼板を工業的に製造することができる。

なお、浴組成を三元共晶組成（三元平衡状態図上では、 $\text{Al} = 4$ 重量％、 $\text{Mg} = 3$ 重量％、 $\text{Zn} = 93$ 重量％）に完全に一致させたものにするると、融点が最低となるので有利となると考えられたが、実際には最終凝固部が引けて凹凸のある表面状態となり、外観が悪くなるので、完全三元共晶組成は避けた方がよい。また Al の組成に関しては亜共晶側の組成では一層 $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ が晶出しやすくなるので、前記の組成範囲において過共晶側の組成とするのがよい。

また、浴温については、あまり高くなるとめっき密着性が低下するので、後記実施例に示したように本発明の浴組成においては浴温の上限は 550°C とし、これ以下の浴温で熔融めっきするのがよい。

前記したように、本発明で規定する浴組成の範囲においては、浴温とめっき後の冷却速度が三元共晶としての $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ や Zn_2Mg の生成・消失の挙動に大きく影響するが、その理由については現在のところ明確ではないが、およそ次のように考えられる。

浴温を上げるに従って $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ の晶出する割合が減少し、 470°C 以上では消滅するから、浴温は $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ 相の核の生成に直接関係していると見られるが、その理由は、断定はできないものの、めっき浴と鋼板の反応層（合金層）の物性が影響しているのではないかと推測される。当該合金層がめっき層の主要な凝固開始位置であると考えられるからである。

また、めっき後の冷却速度が速くなるに従って、斑点状の $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$

系の相，すなわち〔Al/Zn/Zn₁₁Mg₂の三元共晶組織〕の素地中に〔Al初晶〕または〔Al初晶〕と〔Zn単相〕が混在した斑点状の相，の大きさが徐々に目視での観察が困難になるほど小さくなる。そして，やがて10℃/秒以上の冷却速度のものでは目視では判別不可能となるまで，そのサイズが縮小する。すなわち，冷却速度が速くなる従って，このZn₁₁Mg₂系の相の成長が阻止されるものと考えられる。

本発明者らは，このようなZn₁₁Mg₂系の相の生成と成長は，前記の基本組成のものに適量のTiとBを添加しためっき浴を使用すると，一層抑制できることを新たに知見した。この知見によると，Ti・B無添加の場合に比べて浴温や冷却速度の制御範囲をより広くしても，Zn₂Mg系の相，すなわち〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕，または〔初晶Al相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織をもつめっき層を形成でき，したがって，一層有利に耐食性，表面外観性の優れた溶融めっき鋼板が安定して製造できる。なお，このTiとBの添加にあたっては，TiとBの化合物例えばTiB₂を適量配合することもでき，したがって，添加材としてはTi，Bおよび／またはTiB₂を使用することができ，また，これらTi・B添加浴中にはTiB₂を存在させることができる。

溶融Znめっき層に適量のTiとBを添加しためっき層の合金組成自体は，例えば特開昭59-166666号公報（Ti・B添加によるZn-Al合金の結晶粒の微細化），特開昭62-23976号公報（スパンゲルの微細化），特開平2-138451号公報（塗装後の衝撃による被膜剥離の抑制），特開平2-274851号公報（伸びと衝撃値の向上）等に記載されているが，いずれも，本発明で対象とするような組成のZn-Al-Mg系溶融めっきのものではない。すなわちZn₂Mg系の相の生成とZn₁₁Mg₂系の相の抑制といった組織挙動に及ぼ

す $Ti \cdot B$ の作用効果はこれまでのところ未知であった。なお特開平 2-274851 号公報には 0.2 重量%までの Mg を含有しても良いと記載されているが、本発明が対象とするような 1.0 重量%以上の Mg を含むことまでは意図していない。本発明者らは、前記した本発明の基本組成の $Zn-Al-Mg$ 系溶融めっきでは、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が生成するような浴温・冷却速度であっても、この基本組成のものに $Ti \cdot B$ を適量添加すると $Zn_{11}Mg_2$ 系の相のサイズが非常に小さくなり、 Ti と B は Zn_2Mg 系の相を安定して成長させることができることを新たに見いだした。

すなわち、溶融めっき層中の Ti と B は、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相の生成・成長を抑制する作用を供するのであるが、 Ti 含有量が 0.002 重量%未満ではこのような作用効果が十分ではない。他方、 Ti 含有量が 0.1 重量%を越えると、めっき層中に $Ti-Al$ 系の析出物が成長し、これによって、めっき層に凹凸が生じ（現場用語でブツと呼ばれるものに対応する）、外観を損ねるようになるので好ましくはない。したがって、 Ti 含有量は 0.002 ~ 0.1 重量%とするのがよい。また、 B 含有量については、0.001 重量%未満では $Zn_{11}Mg_2$ 相の生成・成長を抑制する作用効果が十分ではない。他方、 B 含有量が 0.045 重量%を越えると、めっき層中に $Ti-B$ あるいは $Al-B$ 系の析出物が粗大化し、これによってめっき層に凹凸（同ブツ）が生じ、外観を損ねるようになるので好ましくはない。したがって、 B 含有量は 0.001 ~ 0.045 重量%とするのがよい。

溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき浴に Ti と B を添加した場合には、添加しない場合よりも、めっき層に $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が生成・成長し難くなるので、 Zn_2Mg 系の相からなる本発明に従う金属組織を得る条件は、 Ti と B を添加しないときより緩和され、溶融めっき浴の浴温とめっき後の冷却速度を代表的には図 11 に示した斜線域の範囲に制御す

ればよいことがわかった。図11の関係は、先の図10の関係よりも、範囲が広い。これはTi・B添加による効果であると見てよい。

すなわち、Ti・B添加の場合には、図11に見られるように、また後記の実施例で示すように、浴温が410℃より低く且つ冷却速度が7℃/秒より遅いと、前記のZn₁₁Mg₂系の相が斑点状に現れるようになる。より具体的には、浴温が410℃以上では冷却速度の影響は少なくなり、冷却速度が0.5℃/秒のような遅くところでも、Zn₁₁Mg₂系の相は現れず、本発明で規定する金属組織が得られることがわかった。同様に、浴温が410℃未満でも、冷却速度を7℃/秒以上とした場合には、本発明で規定する金属組織が得られることがわかった。これも、Zn-Al-Mgの三元平衡状態図からは予期できない組織状態であり、平衡論的には説明できない現象である。

この現象を利用すると、インライン焼鈍型の溶融めっき設備において、Al: 4.0～10.0重量%, Mg: 1.0～4.0重量%, Ti: 0.002～0.1重量%, B: 0.001～0.045重量%, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融めっき浴とし、このめっき浴の浴温を融点以上410℃未満とし且つめっき後の冷却速度を7℃/秒以上に制御するか、またはめっき浴の浴温を410℃以上で且つめっき後の冷却速度を任意として（実際には実操業上の下限値である0.5℃/秒以上として）鋼板表面に溶融めっきを施せば、前記した本発明に従う金属組織のめっき層をもつ耐食性および表面外観の良好な溶融Zn基めっき鋼板を工業的に有利に製造することができる。

なお、浴温については、Ti・Bの添加の有無を問わず、あまり浴温が高くなるとめっき密着性が低下するようになるので、本発明の浴組成においては浴温の上限は550℃とし、これ以下の浴温で溶融めっきするのがよい。

また、Ti・Bを含有しないものについて示した図1～8の写真並び

に図9のX線回折図で説明した事項をもって、 $Ti \cdot B$ を含有させたものについても、実質的に同様に説明され得る。すなわち、本発明のような少ない量の $Ti \cdot B$ の含有では、 Ti 、 B 、 TiB_2 等は電子顕微鏡2次電子像において明瞭に観察できるような相としては実質上現れず、また、X線回折でも極小さなピークが現れるに過ぎない。したがって、 $Ti \cdot B$ 含有の本発明に従うめっき鋼板の金属組織は、前記の図1～9で説明した事項で同様に説明され得るものであり、 $Ti \cdot B$ を含有しない本発明に従うめっき鋼板の金属組織と実質上同一の範囲にある。

次に、この系のめっき層に発生しやすい板幅方向の線状の縞模様と、その発生を抑制する手段について説明する。

前記のMg含有溶融Zn基めっき鋼板の場合、めっき層の金属組織の面から耐食性および表面外観が良好となっても、前記したようにMgの酸化に起因した線状の縞模様が発生すると、その製品価値を低下させる。本発明者らは、製造ラインを想定した連続溶融めっきラインでこの問題を解決すべく数多くの試験を繰返したところ、このMgによる特有の縞模様の発生は、鋼帯を浴から連続的に引き上げるさいに、鋼帯表面のめっき層が凝固するまでの間に形成される含Mg酸化皮膜の形態に原因があり、この含Mg酸化皮膜の形態を適切に制御すれば、他の条件はいかようであれ、前記の線状の縞模様の発生が防止できることを見いだした。

この線状の縞模様とは、板幅方向に延びる比較的幅広の筋が間隔をあけて現れる模様であるが、これが発生したとしても、その程度が目視観察では判別できないほど軽微なものであれば工業製品として何ら問題はない。このため、この線状の縞模様の程度を定量化する指標として下式(1)に従う「急峻度(%)」を採用する。これは、得られためっき鋼板のめっき方向すなわち鋼帯の通板方向(鋼帯の長手方向)に、めっき表面の凹凸形状を測定し、その単位長さ(L)の凹凸形状曲線から(1)式

で求まる値である。この急峻度が0.1%を超えると、目視で判別できる板幅方向の線状の縞模様が現れる状態となる。

$$\text{急峻度 (\%)} = 100 \times N_m \times (M + V) / L \quad \cdot \cdot (1)$$

L = 単位長さ ($100 \times 10^3 \mu\text{m}$ 以上, 例えば $250 \times 10^3 \mu\text{m}$ とする),

N_m = 単位長さ中の山の数,

M = 単位長さ中の平均山高さ (μm),

V = 単位長さ中の平均谷深さ (μm) を表す。

鋼帯が浴から連続的に引き上げられている状態において、鋼帯表面に付着した溶融めっき層が凝固するまでの間には、金属間化合物の生成を伴う非平衡状態での凝固組織の生成と、メタル成分の雰囲気中酸素との酸化反応が同時に進行するものと考えられるが、Mgを1.0重量%以上含有する場合は、溶融状態にあるめっき層表面に含Mg酸化皮膜が生成し、めっき層の表層部と深部との間で粘性差や質量差が生じると共に表層の表面張力に変化を来し、その変化の程度が或る閾値を超えたときに、表層部だけが一様に下方に垂れ落ちる（ずり落ちる）現象が回分的に発生し、その状態で凝固すると、前記したような線状の縞模様となると推測される。実際のところ、めっき層の極表層断面をESCAを用いて元素分析したところ、表層からの厚みが100Å以下のところで、Mg、AlおよびO（酸素）で構成される酸化膜の存在が確認され（実質上Znは存在しない）、この膜中のMg量やAl量は製造条件によって微妙に変化していることがわかった。この酸化膜のことを本明細書では含Mg酸化皮膜と呼ぶ。

この観点に立つと、最も理想的には、溶融めっき層が凝固するまでの間、含Mg酸化皮膜の生成を完全に回避することである。しかし、実際操業ラインにおいては、極めて酸素親和力の強いMgの酸化を、めっき層が凝固するまでの間で防止することは簡単ではなく、これを実現するには過剰な設備と費用を要することになる。

そこで、本発明者らは、含Mg酸化皮膜の生成を許容しても、急峻度を0.1%以下にできる条件を見いだすべく種々の試験を行った。その結果、ワイピングガス中の酸素濃度を3 vol. %以下とすること、或いは浴から引き上げられる溶融めっき鋼帯を大気雰囲気から隔離するシールボックスを設けること、後者の場合にはシールボックス内の酸素濃度を8 vol. %以下とすることが、急峻度0.1%以下とする上で有益であることを見いだした。

図12は、本発明に従うZn-Al-Mg系の溶融めっき浴1の中に、鋼帯2を、スナウト3を通じて連続的に浸漬し、浴中ロール4で方向転換して、浴1から垂直上方に連続的に引き上げる状態を図解的に示したものである。浴1から連続的に引き上される板表面に対して、ワイピングノズル5から、めっき量（目付量）の調整のためにワイピングガスが吹付けられる。このワイピングノズル5は、板の幅方向に（紙面の表裏方向）に設置したパイプに吹出口を設けたものであり、この吹出口から連続的に引き上げられる板の板幅一杯に様にガスが吹付けられることにより、板面に付着する溶融めっき層が所定厚みとなるように絞られる。

後記の実施例に詳細を示すが、このワイピングガスの酸素濃度と急峻度との関係を調べたところ、酸素濃度が3 vol. %以下で確実に急峻度が0.1以下となることがわかった。すなわち、ワイピングガス中の酸素は3 vol. %まで許容しても、Mg含有溶融Zn基めっき鋼板の前記の線状縞模様は外観上問題がない程度に改善できるのである。ワイピングガスが吹付けられると、その吹付け位置ではめっき層内部の新生な面とガスが接触し、そのガスは板面に沿って下方と上方に膜流として流れることになるが、ワイピングガス中の酸素濃度が3 vol. %を超えると、めっき層が凝固する迄の間に表層部のたれ落ち（ずれ落ち）現象が起きやすくなり、急峻度が0.1%を超えるようになる。

図13は、浴1から引き上げられる板を周囲雰囲気から遮断するため

のシールボックス 6 を取付けた以外は、図 1 2 と同様の状態を図解的に示したものである。シールボックス 6 は、そのスカート部 6 a の端縁を浴 1 内に浸漬し、その上板の中央部に板 2 が通過するスリット状の開口 7 を設けたものであり、その中にワイピングノズル 5 が設置されている。ワイピングノズル 5 から吹き出された実質上全てのガスは、前記の開口 7 からボックス外に放出される。このようなシールボックス 6 を設ける場合には、ボックス 6 内の酸素濃度を 8 vol. % まで許容しても急峻度を 0.1 % 以下とすることができることがわかった。シールボックス 6 内の酸素濃度を 8 vol. % 以下に維持するには、ボックス内のワイピングノズル 5 から吹き出すガス中の酸素濃度を 8 vol. % 以下とすればよい。したがって、図 1 3 のようにシールボックス 6 を設ける場合には、ワイピングノズル 5 から吹き出すワイピングガスの酸素濃度を図 1 2 の場合よりも更に高い濃度にまで許容できることになる。

このようなワイピングガスまたはシールボックス内雰囲気酸素濃度を調節するという手段によって、溶融めっき表層の含 Mg 酸化皮膜の形態を、線状の縞模様が現れないような形態にすることもできるが、これとは別の手段、すなわち該浴に適量の Be を添加するという手段によっても、同様に線状の縞模様の発生を抑制できるとわかった。

すなわち、本発明に従う基本めっき浴組成に対し、適量の Be を添加すると線状の縞模様の発生を抑制できる。その理由としては、めっき浴から出た凝固前の溶融めっき層の極表層において、Mg よりも Be の方が優先的に酸化され、その結果、Mg の酸化が抑制され、線状の縞模様を発生させるような性質の含 Mg 酸化物皮膜の生成を阻止するからではないかと考えられる。

この Be 添加による該模様抑制効果は浴中の Be 含有量が 0.001 重量% 程度から現れ、多くなるに従ってその効果も増長するが、約 0.

0.5重量%程度でその効果が飽和する。また、Beが0.05重量%を超えるとめっき層の耐食性にも悪影響が出始める。したがって、浴へのBeの添加量は0.001～0.05重量%の範囲で添加するのがよい。なお、該線状の縞模様はめっき目付量が多いほど顕著になる傾向があるので、Be添加によってその抑制を図る場合には目付量に応じてBeの添加量を前記の範囲で調整するのが好ましい。

このBe添加による縞模様の抑制は、前記のワイピングガスまたはシールボックス内雰囲気酸素濃度調節とは独立して行うことができるが、この酸素濃度調節法と併用して行ってもよい。また、Be添加による縞模様抑制の効果は、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相の生成を抑制するTi・B添加浴に対しても、或いはTi・B添加しない浴に対しても、 Zn_2Mg 系の金属組織の生成に影響を及ぼすことなく、発現できる。

したがって、本発明によれば、このBe添加浴を使用することによって得られた溶融めっき鋼板として、Al：4.0～10.0重量%，Mg：1.0～4.0重量%，Be：0.001～0.05重量%，さらに必要に応じてTi：0.002～0.1重量%とB：0.001～0.045重量%を含み、残部がZnおよび不可避免的不純物からなるめっき層を鋼板表面に形成した溶融Zn基めっき鋼板であって、当該めっき層が、〔Al／Zn／ Zn_2Mg の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕，または〔初晶Al相〕と〔Zn单相〕が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好で縞模様のない溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板が提供される。

実施例

〔実施例1〕

めっき組成（特にMg量）が耐食性および製造性に及ぼす関係について。

[処理条件]

処理設備：ゼンジマータイプの連続溶融めっきライン

処理鋼板：中炭素鋼の熱延鋼帯（厚み：3.2 mm）

ライン内の還元炉最高到達板温：600℃，

還元炉内雰囲気露点：-40℃

めっき浴組成：Al = 4.0～9.2重量%，Mg = 0～5.2重量%，残
部 = Zn

めっき浴温：455℃

めっき浴への鋼帯の浸漬時間：3秒

めっき後の冷却速度（浴温からめっき層凝固温度までの平均値，以下の例も同様）：空冷方式で3℃/秒または12℃/秒

以上の条件で溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯を製造し，その際の浴表面の酸化物（ドロス）の発生量を観察すると共に，得られた溶融めっき鋼板の耐食性試験を行った。耐食性はSST（JIS-Z-2371に従う塩水噴霧試験）を800時間行った後の腐食減量（g/m²）で評価した。またドロスの発生量は目視により多いものを×，やや多いものを△，少ないものを◎で評価した。それらの結果を表1に示した。

表 1

	Al	Mg	冷却速度 °C / s	S S T 腐食減量 g/m ²	腐食形態	浴表面 酸化物
1	6.0	0	1 2	9 0	均一腐食	◎
2	6.0	0.1	1 2	7 8	"	◎
3	6.0	0.5	1 2	4 0	"	◎
4	6.0	1.0	1 2	2 2	"	◎
5	6.0	2.0	1 2	1 9	"	◎
6	6.0	3.0	1 2	1 6	"	◎
7	6.0	4.0	1 2	1 4	"	◎
8	6.0	5.0	1 2	1 4	"	×
9	6.0	3.0	3	4 2	Zn ₁₁ Mg ₂ 晶出 部の優先腐食	◎
10	4.0	0.1	1 2	8 2	均一腐食	◎
11	4.0	1.2	1 2	2 5	"	◎
12	4.0	2.0	1 2	2 2	"	◎
13	4.0	3.8	1 2	1 6	"	◎
14	4.0	5.2	1 2	1 6	"	×
15	4.0	2.0	3	4 8	Zn ₁₁ Mg ₂ 晶出 部の優先腐食	◎
16	9.2	0.5	1 2	3 7	均一腐食	◎
17	9.2	3.1	1 2	1 4	"	◎
18	9.2	5.0	1 2	1 4	"	△
19	9.2	1.5	3	4 0	Zn ₁₁ Mg ₂ 晶出 部の優先腐食	◎

表 1 の結果から、Mg 量が 1 % 以上となると急激に耐食性が向上すること、しかし、4 % を越えて添加しても耐食性は飽和することがわかる。また、4 % を越える Mg 量では Al を含有していても浴表面の酸化物（ドロス）が増加することがわかる。冷却速度が 3 °C / 秒では Zn₁₁Mg₂ 系の相が晶出し、この部分が優先腐食している。

〔実施例 2〕

めっき組成（特に Al 量）が耐食性および密着性に及ぼす関係について。

[処理条件]

処理設備：ゼンジマータイプの連続溶融めっきライン

処理鋼板：中炭素鋼の熱延鋼帯（厚み：1.6 mm）

還元炉最高到達板温：600℃，該炉内雰囲気露点：-40℃

めっき浴組成：Al = 0.15～13.0重量%，Mg = 3.0重量%，残部 =

Zn

めっき浴温：460℃

浸漬時間：3秒

めっき後の冷却速度：空冷方式で12℃/秒

以上の条件で溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯を製造し，得られた溶融めっき鋼板の耐食性試験と密着性試験を行った。耐食性は実施例1と同じくSSTによる800時間後の腐食減量（g/m²）で評価し，密着性は試片を密着曲げし，曲げ部の接着テープ剥離テストにより，剥離なしを◎，剥離量5%未満を△，剥離量5%以上を×で評価した。その結果を表2に示した。

表2

	Al	Mg	冷却速度 ℃/s	SST腐食減量 g/m ²	腐食形態	密着性
1	0.15	3.0	12	35	均一腐食	◎
2	2.0	3.0	12	29	"	◎
3	4.0	3.0	12	18	"	◎
4	5.5	3.0	12	17	"	◎
5	7.0	3.0	12	16	"	◎
6	9.0	3.0	12	14	"	◎
7	10.5	3.0	12	14	"	△
8	13.0	3.0	12	14	"	×

表2の結果に見られるように，Al量が4.0%以上で耐食性に優れるようになるが，10%を越えると密着性不良が生じる。これは合金層（Fe-Al合金層）の異常発達によるものである。

〔実施例 3〕

浴温と冷却速度が組織に及ぼす関係と、組織と表面外観との関係について。

〔処理条件〕

処理設備：ゼンジマータイプの連続溶融めっきライン

処理鋼板：弱脱酸鋼の熱延鋼帯（インラインで酸洗，厚み：2.3 mm）

還元炉最高到達板温：580℃，該炉内雰囲気露点：-30℃

めっき浴組成：Al = 4.8～9.6重量%，Mg = 1.1～3.9重量%，

残部 = Zn

めっき浴温：390～535℃

浸漬時間：8秒以内

めっき後の冷却速度：空冷方式で3～11℃/秒

以上の条件で，先ずZn-6.2%Al-3.0%Mgの浴組成としたものについて，めっき浴温とめっき後の冷却速度を変化させて溶融めっき鋼帯を製造し，得られためっき鋼板のめっき層の組織と表面外観を調べ，その結果を表3に示した。

表3のめっき層組織の表示において〔Zn₂Mg〕と表示したものは，本発明で規定する金属組織，すなわち〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕または〔初晶Al相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有するものであり，実際には，〔初晶Al相〕と〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕との合計が80容積%以上，〔Zn単相〕が15容積%以下のものである。

また表3において，〔Zn₂Mg + Zn₁₁Mg₂〕と表示したものは，前記のZn₂Mg系の組織の中に，図5で示したような斑点状のZn₁₁Mg₂系の相が目視判断できるような大きさに現れたものである。この斑点状のZn₁₁Mg₂系の相は，図6に示したように，〔Al/Zn/Zn₁₁Mg₂の三元共晶組織〕の素地中に〔Al初晶〕または〔Al初

晶〕と〔Zn単相〕が混在した斑点状の相である。この斑点状の $Zn_{11}Mg_2$ 系の相はその周囲のものよりも光沢があるため目立った模様となり、かつこの部分は室内で24時間程度放置しておくとの他の部分より先に酸化されて薄い茶色に変色するので更に目立つようになる。したがって、表3における外観の評価は、めっき直後とめっき後24時間経過後の表面を目視観察し、この $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が晶出した斑点の有無で評価し、この斑点が目視で観察されるものを不均一、目視で観察されないものを均一とした。

表3

No	浴組成 wt%		めっき浴温 °C	冷却速度 °C / s	めっき層組織 三元共晶中の金属間化合物	外観
	Al	Mg				
1	6.2	3.0	390	11	Zn_2Mg	均一
2	"	"	410	11	Zn_2Mg	均一
3	"	"	430	11	Zn_2Mg	均一
4	"	"	450	11	Zn_2Mg	均一
5	"	"	470	3	Zn_2Mg	均一
6	"	"	470	5	Zn_2Mg	均一
7	"	"	470	9	Zn_2Mg	均一
8	"	"	470	11	Zn_2Mg	均一
9	"	"	535	3	Zn_2Mg	均一
10	"	"	535	5	Zn_2Mg	均一
11	"	"	535	9	Zn_2Mg	均一
12	"	"	535	11	Zn_2Mg	均一
13	6.2	3.0	390	3	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	不均一
14	"	"	390	6	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	不均一
15	"	"	390	9	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	不均一
16	"	"	460	3	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	不均一
17	"	"	460	6	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	不均一
18	"	"	460	9	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	不均一

表 3 の結果から、浴温が 470°C より低い場合には冷却速度が低い ($10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満である) と、 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系の相が現れ、外観が不均一になることがわかる。他方、浴温が 470°C より低くても、冷却速度を高くすると ($10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とすると)、実質的に〔初晶 Al 相〕と〔 $\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}$ の三元共晶組織〕となり、均一な外観を呈するようになる。また浴温が 470°C 以上では冷却速度が低くても、同様に、実質的に〔初晶 Al 相〕と〔 $\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}$ の三元共晶組織〕となり、均一な外観を呈するようになる。

さらに、浴組成を $\text{Zn}-4.3\%\text{Al}-1.2\%\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}-4.3\%\text{Al}-2.6\%\text{Mg}$ または $\text{Zn}-4.3\%\text{Al}-3.8\%\text{Mg}$ とした以外は、表 3 と同様に浴温と冷却速度を変えて溶融めっき鋼帯を製造し、得られためっき鋼板のめっき層の組織と表面外観を同様に調べたところ、表 3 と全く同様の結果が得られた。また浴組成を $\text{Zn}-6.2\%\text{Al}-1.5\%\text{Mg}$ または $\text{Zn}-6.2\%\text{Al}-3.8\%\text{Mg}$ とした以外は、表 3 と同様に浴温と冷却速度を変えて溶融めっき鋼帯を製造し、得られためっき鋼板のめっき層の組織と表面外観を前例と同様に調べたところ、表 3 と全く同様の結果が得られた。さらに、浴組成を $\text{Zn}-9.6\%\text{Al}-1.1\%\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}-9.6\%\text{Al}-3.0\%\text{Mg}$ または $\text{Zn}-9.6\%\text{Al}-3.9\%\text{Mg}$ とした以外は、表 3 と同様に浴温と冷却速度を変えて溶融めっき鋼帯を製造し、得られためっき鋼板のめっき層の組織と表面外観を前例と同様に調べたところ、表 3 と全く同様の結果が得られた。これらの結果をまとめたものが図 10 であり、図 10 に示すような斜線域の浴温と冷却速度を採用すれば、本発明に従う基本浴組成において、実質的に〔初晶 Al 相〕と〔 $\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}$ の三元共晶組織〕からなるか、またはこれに少量の〔Zn 単相〕が加わった金属組織のめっき層が得られ、この結果、耐食性と表面外観の優れためっき層の溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ めっき鋼板を得ることができる。

〔実施例 4〕

浴温と冷却速度がめっき密着性に及ぼす関係について。

〔処理条件〕

処理設備：NOFタイプの連続溶融めっきライン

処理鋼板：弱脱酸鋼の冷延鋼帯（厚み：0.8 mm）

還元炉最高到達板温：780℃，該炉内雰囲気露点：-25℃

めっき浴組成：Al = 4.5～9.5重量%，Mg = 1.5～3.9重量%，

残部 = Zn

めっき浴温：400～590℃

浸漬時間：3秒

めっき後の冷却速度：空冷方式で3℃/秒または12℃/秒

以上の条件で、溶融めっき鋼帯を製造し、得られためっき鋼板のめっき密着性を調べ、その結果を表4に示した。めっき密着性の評価は実施例2と同様にして行った。

表 4

	Al	Mg	浴温 °C	冷却速度 °C / s	密着性
1	6.0	2.5	400	1 2	◎
2	"	"	450	1 2	◎
3	"	"	540	3	◎
4	"	"	"	1 2	◎
5	"	"	560	3	×
6	"	"	"	1 2	△
7	"	"	590	3	×
8	"	"	"	1 2	×
9	4.5	1.5	430	1 2	◎
10	"	"	450	1 2	◎
11	"	"	540	3	◎
12	"	"	"	1 2	◎
13	"	"	560	3	×
14	"	"	"	1 2	△
15	"	"	590	3	×
16	"	"	"	1 2	×
17	4.5	3.9	430	1 2	◎
18	"	"	450	1 2	◎
19	"	"	540	3	◎
20	"	"	"	1 2	◎
21	"	"	560	3	×
22	"	"	"	1 2	△
23	"	"	590	3	×
24	"	"	"	1 2	×
25	9.5	3.8	450	1 2	◎
26	"	"	540	3	◎
27	"	"	"	1 2	◎
28	"	"	560	3	×
29	"	"	"	1 2	×
30	"	"	590	3	×
31	"	"	"	1 2	×

表 4 の結果から、浴温が 550℃を越えると、冷却速度の如何に係わらず本発明の浴組成範囲においてめっき密着性が悪くなることがわかる。

〔実施例 5〕

めっき組成（特に Ti・B 量）が耐食性および密着性に及ぼす関係について。

〔処理条件〕

処理設備：ゼンジマータイプの連続溶融めっきライン

処理鋼板：弱脱酸鋼の熱延鋼帯（インライン酸洗），板厚：2.3 mm

還元炉最高到達板温：580℃，該炉内雰囲気露点：-30℃

めっき浴組成：

Al = 6.2 重量%

Mg = 3.0 重量%，

Ti = 0~0.135 重量%

B = 0~0.081 重量%，

残部 = Zn

めっき浴温：450℃

浸漬時間：4 秒以内

めっき後の冷却速度：空冷方式で 4℃/秒

以上の条件で溶融 Zn-Al-Mg (Ti・B) めっき鋼板を製造し、得られためっき鋼板のめっき層の組織と表面外観を調べ、その結果を表 5 に示した。

表 5

No	浴組成 wt%				めっき層組織	外観評価	
	Al	Mg	Ti	B		斑点有無	ブツ有無
1	6.2	3.0	無添加	無添加	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	無
2	"	"	0.001	0.0005	"	有	無
3	"	"	0.001	0.003	"	有	無
4	"	"	0.001	0.045	"	有	無
5	"	"	0.001	0.081	"	有	有
6	6.2	3.0	0.002	0.0005	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	無
7	"	"	0.002	0.001	Zn_2Mg	無	無
8	"	"	0.002	0.043	"	無	無
9	"	"	0.002	0.051	"	無	有
10	6.2	3.0	0.010	0.0006	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	無
12	"	"	0.010	0.002	Zn_2Mg	無	無
13	"	"	0.010	0.030	"	無	無
14	"	"	0.010	0.049	"	無	有
15	6.2	3.0	0.040	0.0008	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	無
16	"	"	0.040	0.004	Zn_2Mg	無	無
17	"	"	0.040	0.015	"	無	無
18	"	"	0.040	0.045	"	無	無
19	"	"	0.040	0.061	"	無	有
20	6.2	3.0	0.080	0.008	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	無
21	"	"	0.080	0.002	Zn_2Mg	無	無
22	"	"	0.080	0.035	"	無	無
23	"	"	0.080	0.055	"	無	有
24	6.2	3.0	0.100	0.0007	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	無
25	"	"	0.100	0.002	Zn_2Mg	無	無
26	"	"	0.100	0.030	"	無	無
27	"	"	0.100	0.051	"	無	有
28	6.2	3.0	0.135	0.0008	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	有
29	"	"	0.135	0.015	Zn_2Mg	無	有
30	"	"	0.135	0.055	"	無	有

表5のめっき層組織の表示において〔Zn₂Mg〕と表示したものは、〔初晶Al相〕と〔Al／Zn／Zn₂Mgの三元共晶組織〕との合計が80容積%以上、〔Zn単相〕が15容積%以下のものである。また〔Zn₂Mg + Zn₁₁Mg₂〕と表示したものは、前記のZn₂Mg系の相を有する組織の中に、斑点状のZn₁₁Mg₂系の相が目視判断できるような大きさに現れたものである。この斑点状のZn₁₁Mg₂系の相はその周囲のものよりも光沢があるため目立った模様となり、かつこの部分は室内で24時間程度放置しておくとの部分より先に酸化されて薄い茶色に変色するので更に目立つようになる。表5における外観評価の表示において、斑点〔有〕としたものは、めっき直後とめっき後24時間経過後の表面を目視で観察し、このZn₁₁Mg₂系の相の斑点が見られたものを指し、斑点〔無〕はこの斑点が見られなかったものである。またブツ〔有〕とはめっき層中で粗大に成長した析出物によりめっき層に凹凸が発生したものを指す。

表5の結果から、Ti・Bの添加により、Zn₁₁Mg₂系の相の斑点が晶出し難くなり、表面性状の良好なものが得られたことがわかる。とくに、B単独ではこのような効果は薄く、TiとBの複合添加の効果が現れている。しかし、Ti・B量が本発明で規定する範囲より多くなるとブツが発生し、表面性状を悪化させている。

さらに、めっき浴組成として、次の(1)～(5)のもの、すなわち、

- (1) Al = 4.0重量%
Mg = 1.2重量%,
Ti = 0～0.135 重量%
B = 0～0.081 重量%,
残部 = Zn
- (2) Al = 4.2重量%
Mg = 3.2重量%,

$Ti = 0 \sim 0.135$ 重量%

$B = 0 \sim 0.081$ 重量%,

残部 = Zn

(3) $Al = 6.2$ 重量%

$Mg = 1.1$ 重量%,

$Ti = 0 \sim 0.135$ 重量%

$B = 0 \sim 0.081$ 重量%,

残部 = Zn

(4) $Al = 6.1$ 重量%

$Mg = 3.9$ 重量%,

$Ti = 0 \sim 0.135$ 重量%

$B = 0 \sim 0.081$ 重量%,

残部 = Zn

(5) $Al = 9.5$ 重量%

$Mg = 3.8$ 重量%,

$Ti = 0 \sim 0.135$ 重量%

$B = 0 \sim 0.081$ 重量%,

残部 = Zn

とした以外は、本実施例 5 と同じ条件で製造を繰り返した。その結果、これら(1)～(5)のように、Al 量と Mg 量を変化させた場合も、表 5 に示した各 Ti 量・B 量のもので全く同様のめっき層組織および外観評価のものが得られた。すなわち、Ti と B の添加効果は、本発明で規定する Al と Mg の添加範囲において Al 量および Mg 量に係わらず発揮されることがわかった。

〔実施例 6〕

Ti・B添加の有無、浴温および冷却速度がめっき層の組織と表面外観に及ぼす関係について。

〔処理条件〕

処理設備：ゼンジマータイプの連続熔融めっきライン

処理鋼板：弱脱酸鋼の熱延鋼帯（インラインで酸洗）、板厚：2.3 mm

還元炉最高到達板温：580℃、該炉内雰囲気露点：-30℃

めっき浴組成：

Al = 6.2重量％、

Mg = 3.0重量％、

Ti = 0 または 0.030重量％、

B = 0 または 0.015重量％、

残部 = Zn

めっき浴温：390～500℃

浸漬時間：5秒以内

めっき後の冷却速度：空冷方式で0.5～10℃/秒

以上の条件で、めっき浴温とめっき後の冷却速度を変化させて熔融めっき鋼板を製造し、得られためっき鋼板のめっき層の組織と表面外観を調べ、その結果を表6に示した。表6におけるめっき層組織の表示および外観評価の斑点の有無は表5で説明したものと同一である。

表 6

No	浴組成 wt%				浴温 °C	冷却速度 °C / s	めっき層組織	外観評価 斑点有無
	Al	Mg	Ti	B				
1	6.2	3.0	0.030	0.015	390	0.5	$Zn_2Mg + Zn_{11}Mg_2$	有
2			"		390	4	"	有
3			"		390	7	Zn_2Mg	無
4			"		390	10	"	無
5	6.2	3.0	0.030	0.015	410	0.5	Zn_2Mg	無
6			"		410	4	"	無
7			"		410	7	"	無
8	6.2	3.0	0.030	0.015	430	0.5	Zn_2Mg	無
9			"		430	4	"	無
10			"		430	7	"	無
11	6.2	3.0	0.030	0.015	460	0.5	Zn_2Mg	無
12			"		460	4	"	無
13			"		460	7	"	無
14	6.2	3.0	0.030	0.015	500	0.5	Zn_2Mg	無
15			"		500	4	"	無
16			"		500	7	"	無
17	6.2	3.0	無添加	無添加	410	0.5	$Zn_2Mg + Zn_{11}Mg_2$	有
18			"		410	4	"	有
19			"		410	7	"	有
20			"		430	0.5	"	有
21			"		430	4	"	有
22			"		430	7	"	有
23			"		460	0.5	"	有
24			"		460	4	"	有
25			"		460	7	"	有

表 6 の結果から、Ti・B 無添加のものに比べて、Ti・B 添加のものは低い浴温・遅い冷却速度でも $Zn_{11}Mg_2$ 系の相の斑点が現れないことがわかる。すなわち、Ti・B 添加のものは、図 11 に示した斜線域の浴温と冷却速度で溶融めっき処理すれば、実質的に〔初晶 Al 相〕と〔Al / Zn / Zn_2Mg の三元共晶組織〕となり、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の

斑点のない均一な外観を呈する製品を得ることができる。これに対し、 $Ti \cdot B$ 無添加の場合は、図11のように、浴温を好ましくは $470^{\circ}C$ 以上とするか、 $470^{\circ}C$ 未満では冷却速度を $10^{\circ}C/秒$ 以上としなければ $Zn_{11}Mg_2$ 系相の斑点が現れる。

〔実施例7〕

めっき組成 ($Ti \cdot B$ 添加の場合の特に Al 量) が耐食性および密着性に及ぼす関係について。

〔処理条件〕

処理設備：ゼンジマータイプの連続溶融めっきライン

処理鋼板：中炭素鋼の熱延鋼帯 (厚み： 1.6 mm)

還元炉最高到達板温： $600^{\circ}C$ ，該炉内雰囲気露点： $-40^{\circ}C$

めっき浴組成：

$Al = 0.15 \sim 13.0$ 重量%，

$Mg = 3.0$ 重量%，

$Ti = 0.05$ 重量%，

$B = 0.025$ 重量%，

残部 = Zn

めっき浴温： $440^{\circ}C$

浸漬時間：3秒

めっき後の冷却速度：空冷方式で $4^{\circ}C/秒$

以上の条件で溶融 $Zn-Al-Mg (Ti \cdot B)$ めっき鋼板を製造し、得られた溶融めっき鋼板の耐食性試験と密着性試験を実施例2と同様にして行った。その結果を表7に示す。

表 7

	めっき浴組成 (wt%)				SST融膜量 g/m ²	密着性
	Al	Mg	Ti	B		
1	0.15	3.0	0.05	0.025	3 5	◎
2	2.0	3.0	0.05	0.025	2 9	◎
3	4.0	3.0	0.05	0.025	1 8	◎
4	5.5	3.0	0.05	0.025	1 7	◎
5	7.0	3.0	0.05	0.025	1 6	◎
6	9.0	3.0	0.05	0.025	1 4	◎
7	10.5	3.0	0.05	0.025	1 4	△
8	13.5	3.0	0.05	0.025	1 4	×

表 7 の結果に見られるように、Al 量が 4.0 % 以上で耐食性に優れるようになるが、10 % を越えると密着性不良が生じる。これは合金層 (Fe-Al 合金層) の異常発達によるものであると見てよい。

〔実施例 8〕

めっき層表面の線状の縞模様とその抑制について。本例は、シールボックス無しの状態で、ワイピングガスとして窒素ガスと空気の混合ガスを使用した例を示す。

下記の条件で熔融 Zn-Al-Mg めっき鋼板を製造し、得られた熔融めっき鋼板の表面の急峻度を前記(1)式に従って求めた。

〔めっき条件〕

処理設備：オールラジアントチューブ型の連続熔融めっき設備

処理鋼板：中炭素アルミキルド鋼の熱延鋼帯（厚み：1.6 mm）

還元炉最高到達板温：600℃，該炉内雰囲気露点：-30℃

めっき浴温：400℃

浸漬時間：4秒

ワイピングガス：窒素ガス+空気（酸素 0.1～1.2 vol.% に調整）

めっき後の冷却速度：空冷方式で $8^{\circ}\text{C}/\text{秒}$

めっき目付量：50, 100, 150 または $200\text{ g}/\text{m}^2$

めっき浴組成：

$\text{Al} = 6.2 \text{ 重量}\%$

$\text{Mg} = 3.5 \text{ 重量}\%$

$\text{Ti} = 0.01 \text{ 重量}\%$

$\text{B} = 0.002 \text{ 重量}\%$

残部 = Zn

表 8 に、前記各目付量において、ワイピングガス中の窒素と空気の混合比率を変えて（酸素濃度を変えて）得た各々のめっき鋼板の急峻度の測定結果を示した。表中の線状の縞模様評価は、目視観察で該模様の程度を 3 段階評価したものであり、該模様が全く観察できないか若しくは極めて軽微で外観状は全く問題のないものを○印、該模様が観察されたがそれほど大きくないものを△印、明瞭に観察されたものを×印とした。

表 8

めっき付着量 (片面) (g/m^2)	ワイピングガス 中の酸素濃度 (体積%)	急峻度 (%)	線状の縞 模様評価
50	0.1	0.04	○
50	1.0	0.05	○
50	3.0	0.07	○
50	5.0	0.08	○
50	8.0	0.11	△
50	12.0	0.13	△
100	0.1	0.05	○
100	1.0	0.06	○
100	3.0	0.08	○
100	5.0	0.11	△
100	8.0	0.12	△
100	12.0	0.18	×
150	0.1	0.05	○
150	1.0	0.06	○
150	3.0	0.09	○
150	5.0	0.12	△
150	8.0	0.14	△
150	12.0	0.25	×
200	0.1	0.06	○
200	1.0	0.08	○
200	3.0	0.10	○
200	5.0	0.12	△
200	8.0	0.16	×
200	12.0	0.32	×

表 8 の結果に見られるように、ワイピングガス中の酸素濃度を 3 vol. %以下とすれば、どの目付量でも急峻度急峻度が 0.1 以下となり、外觀状問題のないめっき鋼板が得られた。ただし、特別の場合として、目付量が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ の場合には、ワイピングガス中の酸素濃度は 5 vol. %まで許容できる。

〔実施例 9〕

めっき層表面の線状の縞模様とその抑制について。本例は、シールボックス無し状態で、ワイピングガスとして燃焼排ガスを使用した例を

示す。

下記の条件で溶融 $Zn - Al - Mg$ めっき鋼板を製造し、得られた溶融めっき鋼板の表面の急峻度を前記(1)式に従って求めた。

[めっき条件]

処理設備：NOFタイプの連続溶融めっき設備

処理鋼板：低炭素アルミキルド鋼の冷延鋼帯（厚み：0.8 mm）

還元炉最高到達板温：780℃，該炉内雰囲気露点：-25℃

めっき浴温：450℃

浸漬時間：3秒

ワイピングガス：無酸化炉内燃烧排ガス（酸素濃度を変えたもの）

めっき後の冷却速度：空冷方式で12℃/秒

めっき目付量：50，100，150または200 g/m²

めっき浴組成：

$Al = 9.1$ 重量%

$Mg = 2.0$ 重量%

$Ti = 0.02$ 重量%

$B = 0.004$ 重量%

残部 = Zn

表9に、前記の各目付量において、ワイピングガスとして使用した燃烧排ガス中の酸素濃度を変えた場合の、各めっき鋼板の急峻度の測定結果を示した。なお、燃烧排ガス中の酸素濃度は、無酸化炉の空燃比変化と燃烧排ガスのアフターバーニングとの組み合わせで、表示のように変化させた。表中の線状の縞模様評価は実施例8の場合と同様である。

なお、無酸化炉の空燃比変化と燃烧排ガスのアフターバーニング条件の変化により、排ガス中の二酸化炭素濃度と水蒸気濃度も変化した。その変化幅は次のとおりである。

酸素濃度：0.1～12 vol. %

二酸化炭素濃度：0.3～10 vol. %

水蒸気濃度：1.5～5.3 vol. %

表 9

めっき付着量 (片面) (g/m ²)	ワイピングガス 中の酸素濃度 (体積%)	急峻度 (%)	線状の縞 模様評価
50	0.1	0.04	○
50	1.0	0.06	○
50	3.0	0.07	○
50	5.0	0.08	○
50	8.0	0.12	△
50	12.0	0.15	△
100	0.1	0.05	○
100	1.0	0.06	○
100	3.0	0.09	○
100	5.0	0.12	△
100	8.0	0.14	△
100	12.0	0.18	×
150	0.1	0.05	○
150	1.0	0.07	○
150	3.0	0.09	○
150	5.0	0.12	△
150	8.0	0.15	△
150	12.0	0.26	×
200	0.1	0.07	○
200	1.0	0.09	○
200	3.0	0.10	○
200	5.0	0.13	△
200	8.0	0.18	×
200	12.0	0.35	×

表 9 の結果に見られるように、二酸化炭素および水蒸気を含む燃焼排ガスをワイピングガスとして使用しても、ガス中の酸素濃度を 3 vol. % 以下とすれば、どの目付量でも急峻度急峻度が 0.1 以下となり、外観状問題のないめっき鋼板が得られた。このことから、急峻度に影響を与える含 Mg 酸化皮膜の形態に及ぼすのは遊離の酸素であることが明らかであり、CO₂中の酸素やH₂O中の酸素ではなく遊離の酸素濃度が 3 vol. % を超えないようにすれば、急峻度を 0.1 以下にできる。ただし、

特別の場合として、目付量が 50 g/m^2 の場合には、ワイピングガス中の酸素濃度は 5 vol. % まで許容できる。

〔実施例 10〕

めっき層表面の線状の縞模様とその抑制について。本例は、シールボックスを取付けた状態で、シールボックス内のワイピングノズルから燃烧排ガスを吹き出した例を示す。

図 13 のように、ワイピングノズル 5 をその中に収めるようにシールボックス 6 を取付け、ワイピングガス 5 から吹き出す燃烧排ガスの酸素濃度を実施例 9 の場合と同様にして変化させた。ワイピングガス中の酸素濃度とシールボックス内の酸素濃度は極めて近似した相関を有することをガス分析の測定により確認した。したがって、操業の間、シールボックス内はワイピングガスと同じ組成のガス雰囲気維持されていると見てよい。

めっき条件および浴組成は実施例 9 の場合と実質上同一にして、各目付量でワイピングガスの酸素濃度を変えて得ためっき鋼板の急峻度を測定し、表 10 の結果を得た。表 10 において「シールボックス内の酸素濃度」は、ワイピングガス中の酸素濃度の測定値をもって示してある。無酸化炉の空燃比および燃烧排ガスのアフターバーニング条件を変えることによって排ガス中の二酸化炭素濃度と水蒸気濃度も変化した、その変化幅は実施例 9 の場合と同じである。

表 10

めっき付着量 (片面) (g/m^2)	シールボックス 中の酸素濃度 (体積%)	急峻度 (%)	線状の縞 模様評価
50	0.1	0.03	○
50	1.0	0.04	○
50	3.0	0.04	○
50	5.0	0.06	○
50	8.0	0.07	○
50	12.0	0.11	△
100	0.1	0.04	○
100	1.0	0.04	○
100	3.0	0.06	○
100	5.0	0.06	○
100	8.0	0.08	○
100	12.0	0.12	△
150	0.1	0.05	○
150	1.0	0.05	○
150	3.0	0.06	○
150	5.0	0.07	○
150	8.0	0.09	○
150	12.0	0.14	△
200	0.1	0.05	○
200	1.0	0.06	○
200	3.0	0.06	○
200	5.0	0.08	○
200	8.0	0.10	○
200	12.0	0.15	△

表 10 の結果に見られるように、二酸化炭素および水蒸気を含む燃焼排ガスをワイピングガスとして使用しても、ワイピングガス中の酸素濃度ひいてはシールボックス内の酸素濃度を 8 vol. % 以下とすれば、どの目付量でも、急峻度が 0.1 以下となり、外観上問題のないめっき鋼板が得られた。

〔実施例 11〕

本例は急峻度の実測例を示すものである。前記の表 8 ～ 10 の急峻度の測定については、本文に説明のとおり行ったものであるが、その実測

例を以下に挙げる。

図 1 4 は、測定しためっき鋼板の表面凹凸曲線の一例を示したものである。このチャートは、通板方向（鋼帯の長手方向）に触針式表面凹凸形状測定器で測定したものであり、基準長さ（ L ）として $250 \times 10^3 \mu m$ （250 mm）を採ったものである。

この凹凸曲線に中心線を引き、

中心線までの各山高さ = m_i 、

L 中の山の数 = N_m

中心線までの各谷深さ = V_i 、

L 中の谷の数 = V_m

を求める。これから、

平均山高さ $M = \Sigma m_i / N_m$

平均谷深さ $V = \Sigma V_i / V_m$

平均ピッチ = L / N_m

を算出する。

これから、平均高低差 = $[M + V]$ が求められ、この平均高低差を平均ピッチで除し、これを % 表示すれば、急峻度が求まる。この操作を簡略化すれば、急峻度 (%) = $100 \times N_m \times (M + V) / L$ となる。

ちなみに、表 8 のめっき目付量 = $150 g / m^2$ 、ワイピングガス中の酸素濃度 = 5.0 vol. % で得られためっき鋼板では、

$L = 250 \times 10^3 \mu m$ において $\Sigma m_i = 172 \mu m$ 、

$N_m = 25$ 、

$\Sigma V_i = 137 \mu m$ 、

$V_m = 25$ が求められ、

平均高低差 ($M + V$) = $12.4 \mu m$ 、

平均ピッチ = $10 \times 10^3 \mu m$ となった。

よって、急峻度 = 0.12 % が算出された。

図 1 5 は、以上のようにして測定される急峻度と、線状の縞模様を目視評価の相関を示したものである。図 1 5 の上段には急峻度の値（更には平均高低差および平均ピッチの値）と実施例 8 で説明した目視評価の相関を表示したものであり、図 1 5 の下段はそれを図表に示したものである。図 1 5 から急峻度 0.10 % 以下のめっき鋼板は線状縞模様のない工業製品となることがわかる。

[実施例 1 2]

めっき層表面の線状の縞模様とその抑制について。本例は、Be 添加量と該縞模様の関係を示す。

下記の条件で溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板を製造し、得られた溶融めっき鋼板の表面に現れた縞模様の程度を目視観察で 4 段階評価した。評価基準は次のとおりである。

- 縞模様大（図 1 6 の写真(a)に代表例を示す）・・・×印で表示
- 縞模様中（図 1 6 の写真(b)に代表例を示す）・・・△印で表示
- 縞模様小（図 1 6 の写真(c)に代表例を示す）・・・○印で表示
- 縞模様なし（図 1 6 の写真(d)に代表例を示す）・・・◎印で表示

図 1 6 (a)～(d)写真は、いずれも現物より 65 % 縮小したもの（写真上の 6.5 mm が実際の 10 mm）であり、縞模様が写り易いように線状の縞模様とは直交する方向（めっき方向＝鋼帯の長手方向）から光源を当てて撮影したものである。

[めっき条件]

処理設備：連続溶融めっきシミュレータ

処理鋼板：弱脱酸鋼の鋼板（厚み：0.8 mm）

通板速度：50 m / 分

めっき浴温：400 °C

浸漬時間：3 秒

ワイピングガス：酸素濃度 5 vol.%, 残部が窒素の窒素系ガス

ワイピングノズルの位置：浴上 100 mm

めっき浴組成：

A l = 5.8 重量%

M g = 3.1 重量%

B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015 または 0.05
重量%

残部 = Z n

表 1 1 に示すように B e の含有量を変化させた各めっき浴に対し、ワイピングガスの噴射圧を調整することにより付着量をコントロールした。各めっき鋼板に現れた縞模様を表面肌評価として表 1 1 に示した。

表 1 1

番号	片面付着量 (g/m ²)	B e 含有率 (wt%)	表面肌評価
1	50	0	○
2	"	0.0006	○
3	"	0.001	◎
4	"	0.015	◎
5	"	0.05	◎
6	100	0	△
7	"	0.0006	△
8	"	0.001	◎
9	"	0.015	◎
10	"	0.05	◎
11	150	0	×
12	"	0.0006	×
13	"	0.001	◎
14	"	0.015	◎
15	"	0.05	◎
16	200	0	×
17	"	0.0006	×
18	"	0.001	○
19	"	0.015	◎
20	"	0.05	◎

表 1 1 の結果から、目付量が多いほど、縞模様は目立つようになるが、いずれの目付量でも、B e の添加によって縞模様が少なくなり、この効果は B e 含有量が 0.001 重量%程度から現れること、そして、B e の添加量が増加するにつれて評価ランクが上がるが、0.05 重量%程度でほぼ飽和することがわかる。

さらに、めっき浴組成を次の(1)～(7)とした以外は、本実施例 1 2 を繰り返した。その結果、いずれの浴組成のものも、表 1 1 と全く同じ表面肌評価となった。

(1) A l = 5.8 重量%

M g = 1.5 重量%

B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015 または 0.05
重量%

残部 = Z n

(2) A l = 9.5 重量%

M g = 3.6 重量%

B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015 または 0.05
重量%

残部 = Z n

(3) A l = 9.5 重量%

M g = 1.2 重量%

B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015 または 0.05
重量%

残部 = Z n

(4) A l = 5.8 重量%

M g = 3.1 重量%

T i = 0.03 重量%

B = 0.006 重量%

$B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015$ または 0.05
重量%

残部 = $Z n$

(5) $A l = 5.8$ 重量%

$M g = 1.5$ 重量%

$T i = 0.03$ 重量%

$B = 0.006$ 重量%

$B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015$ または 0.05
重量%

残部 = $Z n$

(6) $A l = 9.5$ 重量%

$M g = 3.6$ 重量%

$T i = 0.01$ 重量%

$B = 0.002$ 重量%

$B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015$ または 0.05
重量%

残部 = $Z n$

(7) $A l = 9.5$ 重量%

$M g = 1.2$ 重量%

$T i = 0.01$ 重量%

$B = 0.002$ 重量%

$B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015$ または 0.05
重量%

残部 = $Z n$

[実施例 13]

下記のめっき条件とした以外は実施例 12 を繰り返した。各めっき鋼

板に現れた縞模様を実施例 1 2 と同じ評価方法で評価し、その結果を表 1 2 に示した。

[めっき条件]

処理設備：連続溶融めっきシミュレータ

処理鋼板：弱脱酸鋼の鋼板（厚み：0.5 mm）

通板速度：100 m/分

めっき浴温：420℃

浸漬時間：2 秒

ワイピングガス：空気

ワイピングノズル位置：浴上150 mm

めっき浴組成：

A l = 6.5 重量%

M g = 1.1 重量%

B e = 0, 0.0006, 0.001, 0.015 または 0.05

重量%

残部 = Z n

表 1 2

番号	片面付着量 (g/m ²)	Be含有率 (wt%)	表面肌評価
1	50	0	○
2	"	0.0006	○
3	"	0.001	◎
4	"	0.015	◎
5	"	0.05	◎
6	100	0	×
7	"	0.0006	△
8	"	0.001	◎
9	"	0.015	◎
10	"	0.05	◎
11	150	0	×
12	"	0.0006	×
13	"	0.001	○
14	"	0.015	◎
15	"	0.05	◎
16	200	0	×
17	"	0.0006	×
18	"	0.001	○
19	"	0.015	◎
20	"	0.05	◎

表 1 2 の結果から、目付量が多いほど、縞模様は目立つようになるが、いずれの目付量でも、Be の添加によって縞模様が少なくなり、この効果は Be 含有量が 0.001 重量% 程度から現れることがわかる。

さらに、めっき浴組成を次の(1)～(3)とした以外は、本実施例 1 3 を繰り返した。その結果、いずれの浴組成のものも、表 1 2 と全く同じ表面肌評価となった。

(1) Al = 6.5 重量%

Mg = 2.6 重量%

Be = 0, 0.0006, 0.001, 0.015 または 0.05
重量%

残部 = Zn

(2) Al = 6.5 重量%

M g = 2 . 6 重量%

T i = 0 . 0 2 重量%

B = 0 . 0 0 4 重量%

B e = 0 , 0 . 0 0 0 6 , 0 . 0 0 1 , 0 . 0 1 5 または 0 . 0 5
重量%

残部 = Z n

(3) A l = 6 . 5 重量%

M g = 1 . 1 重量%

T i = 0 . 0 2 重量%

B = 0 . 0 0 4 重量%

B e = 0 , 0 . 0 0 0 6 , 0 . 0 0 1 , 0 . 0 1 5 または 0 . 0 5
重量%

残部 = Z n

[実施例 1 4]

本例は B e 添加浴を用いて得ためっき鋼板の耐食性を示すものである。

下記のめっき条件で溶融 Z n - A l - M g めっき鋼板を製造し、得られた溶融めっき鋼板の耐食性を調べた。耐食性は S S T (J I S - Z - 2 3 7 1 に従う塩水噴霧試験) を 8 0 0 時間行った後の腐食減量 (g / m ²) で評価し、その結果を表 1 3 に示した。

[めっき条件]

処理設備：連続溶融めっきシミュレータ

処理鋼板：弱脱酸鋼の鋼板 (厚み : 0 . 8 m m)

通板速度 : 7 0 m / 分

めっき浴温 : 4 0 0 ° C

浸漬時間 : 3 秒

ワイピングガス：5 vol. % O_2 + 残 N_2

ワイピングノズル位置：浴上 100 mm の位置

片面付着量：150 g / m^2

めっき浴組成：

A l = 6.2 重量%

M g = 2.8 重量%

T i = 0.01 重量%

B = 0.002 重量%

B e = 0, 0.001, 0.002, 0.004, 0.006 または 0.008
重量%

残部 = Z n

表 1 3

番号	B e 含有率 (wt%)	腐食減量
1	0	17
2	0.001	17
3	0.02	17
4	0.04	18
5	0.06	25
6	0.08	28

表 1 3 の結果から、0.005 重量%までの B e の添加では耐食性に影響を与えないことがわかる。

以上説明したように、本発明によると、耐食性と表面外観に優れた溶融 Z n - A l - M g めっき鋼板とその有利な製造法を提供でき、その優れた耐食性ゆえに従来の溶融 Z n 基めっき鋼板のものではなし得なかった新たな分野への用途の拡大ができる。

請求の範囲

1. Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部が Zn および不可避的不純物からなる熔融 Zn - Al - Mg めっき層を鋼板表面に形成した熔融 Zn 基めっき鋼板であって, 当該めっき層が, [Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に [初晶 Al 相] が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好な熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板。
2. Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部が Zn および不可避的不純物からなる熔融 Zn - Al - Mg めっき層を鋼板表面に形成した熔融 Zn 基めっき鋼板であって, 当該めっき層が, [Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に [初晶 Al 相] と [Zn 単相] が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好な熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板。
3. めっき層の金属組織は, [初晶 Al 相] と [Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の合計量 : 80 容積%以上, [Zn 単相] : 15 容積%以下 (0 容積%を含む) である請求の範囲 1 または 2 に記載の熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板。
4. めっき層の金属組織は, [Al / Zn / Zn₁₁Mg₂ の三元共晶組織] の素地自体または該素地中に [Al 初晶] 若しくは [Al 初晶] と [Zn 単相] が混在してなる Zn₁₁Mg₂ 系の相を実質上含まないものである請求項 1, 2 または 3 に記載の熔融 Zn - Al - Mg めっき鋼板。

5. Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部が Zn および不可避的不純物からなる溶融めっき浴を用いた溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の製造法であって、該めっき浴の浴温を融点以上 470℃未満とし且つ溶融めっき層の凝固完了までの冷却速度を 10℃/秒以上に制御することを特徴とする耐食性および表面外観の良好な溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の製造法。

6. 該めっき浴の浴温が融点以上 450℃以下、該冷却速度が 12℃/秒以上である請求の範囲 5 に記載の溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の製造法。

7. Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 残部が Zn および不可避的不純物からなる溶融めっき浴を用いた溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の製造法であって、該めっき浴の浴温を 470℃以上とし且つ溶融めっき層の凝固完了までの冷却速度を 0.5℃/秒以上に制御することを特徴とする耐食性および表面外観の良好な溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の製造法。

8. めっき鋼板のめっき層が、[Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に [初晶 Al 相] , または [初晶 Al 相] と [Zn 単相] が混在した金属組織を有する請求の範囲 5, 6 または 7 に記載の溶融 Zn - Al - Mg めっき鋼板の製造法。

9. Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, 残部が Zn および不可避的不純物からなるめっき層を鋼板表面に形成した溶融 Zn 基めっき鋼板であって、当該めっき層が、[Al / Zn / Zn₂Mg

の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 Al 相〕が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好な熔融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板。

10. Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, 残部が Zn および不可避免的不純物からなるめっき層を鋼板表面に形成した熔融 Zn 基めっき鋼板であって、当該めっき層が、〔Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 Al 相〕と〔Zn 単相〕が混在した金属組織を有する耐食性および表面外観の良好な熔融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板。

11. めっき層の金属組織は、〔初晶 Al 相〕と〔Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織〕の合計量 : 80 容積%以上、〔Zn 単相〕 : 15 容積%以下 (0 容積%を含む) である請求の範囲 9 または 10 に記載の熔融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板。

12. めっき層の金属組織は、〔Al / Zn / Zn₁₁Mg₂ の三元共晶組織〕の素地自体または該素地中に〔Al 初晶〕もしくは〔Al 初晶〕と〔Zn 単相〕が混在してなる Zn₁₁Mg₂ 系の相を実質上含まないものである請求の範囲 9, 10 または 11 に記載の熔融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板。

13. Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, 残部が Zn および不可避免的不純物からなる熔融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法であって、該めっき浴の浴温を融点以上 410 °C 未満とし且つめっき後の冷却速度を 7 °C / 秒以上に制御することを特徴とする

耐食性および表面外観の良好な溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法。

14. Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, 残部が Zn および不可避免的不純物からなる溶融めっき浴を用いた溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法であって、該めっき浴の浴温を 410℃以上とし且つめっき後の冷却速度を 0.5℃/秒以上に制御することを特徴とする耐食性および表面外観の良好な溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法。

15. めっき鋼板のめっき層が、[Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に〔初晶 Al 相〕, または〔初晶 Al 相〕と〔Zn 単相〕が混在した金属組織を有する請求の範囲 13 または 14 に記載の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法。

16. Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 必要に応じてさらに Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量% を含有し、残部が Zn および不可避免的不純物からなる溶融めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬し、該浴から溶融めっきが付着した鋼帯を連続的に引き上げ、この浴から連続的に引き上げられた溶融めっき層にワイピングガスを吹付ける溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法であって、該ワイピングガス中の酸素濃度を 3 vol. % 以下にしてめっき層表面に現れる線状の縞模様を抑制する溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼板の製造法。

17. Al : 4.0 ~ 10.0 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%,

必要に応じてさらにTi: 0.002~0.1重量%, B: 0.001~0.045重量%を含有し, 残部がZnおよび不可避免の不純物からなる熔融めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬し, 該浴から熔融めっきが付着した鋼帯をシールボックス内に連続的に引き上げ, この浴から連続的に引き上げられたシールボックス内の熔融めっき層にワイピングガスを吹付ける熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造法であって, 該シールボックス内の酸素濃度を8 vol. %以下にしてめっき層表面に現れる線状の縞模様を抑制する熔融Zn-Al-Mgめっき鋼板の製造法。

18. Al: 4.0~10.0重量%, Mg: 1.0~4.0重量%, 必要に応じてさらにTi: 0.002~0.1重量%, B: 0.001~0.045重量%を含有し, 残部がZnおよび不可避免の不純物からなる熔融めっき浴に連続的に浸漬される鋼帯を該浴から連続的に引き上げるさいに, めっき層が凝固するまでの間にめっき層表面に生成する含Mg酸化皮膜の形態を制御して急峻度が0.1%以下のめっき表面を形成したMg含有熔融Zn基めっき鋼板。

ただし, 急峻度(%)は, 通板方向(鋼帯の長手方向)にめっき表面の凹凸形状を測定し, その単位長さの凹凸形状曲線から(1)式で求まる値である。

$$\text{急峻度}(\%) = 100 \times N_m \times (M + V) / L \quad \dots (1)$$

L = 単位長さ ($100 \times 10^3 \mu\text{m}$ 以上, 例えば $250 \times 10^3 \mu\text{m}$ とする),

N_m = 単位長さ中の山の数,

M = 単位長さ中の平均山高さ (μm),

V = 単位長さ中の平均谷深さ (μm) を表す。

19. Al: 4.0~10重量%, Mg: 1.0~4.0重量%, Be: 0.001~0.05重量%, 残部がZnおよび不可避免の不純物から

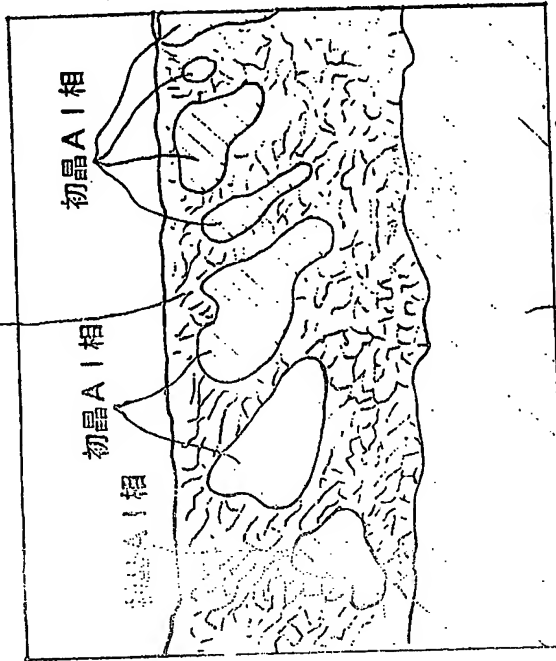
なる熔融 Zn-Al-Mg 系めっきを鋼板表面に施した熔融 Zn 基めっき鋼板。

20. Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti : 0.002 ~ 0.1 重量%, B : 0.001 ~ 0.045 重量%, Be : 0.001 ~ 0.05 重量%, 残部が Zn および不可避免の不純物からなる熔融 Zn-Al-Mg 系めっきを鋼板表面に施した熔融 Zn 基めっき鋼板。

21. Al : 4.0 ~ 10 重量%, Mg : 1.0 ~ 4.0 重量%, 必要に応じて Ti : 0.002 ~ 0.1 重量% および B : 0.001 ~ 0.045 重量% を含有し, 残部が Zn および不可避免の不純物からなる熔融めっき浴に, 0.001 ~ 0.05 重量% の Be を添加することを特徴とする熔融めっき層に現れる縞模様の発生を抑制する方法。

図1

[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]



鋼板母材

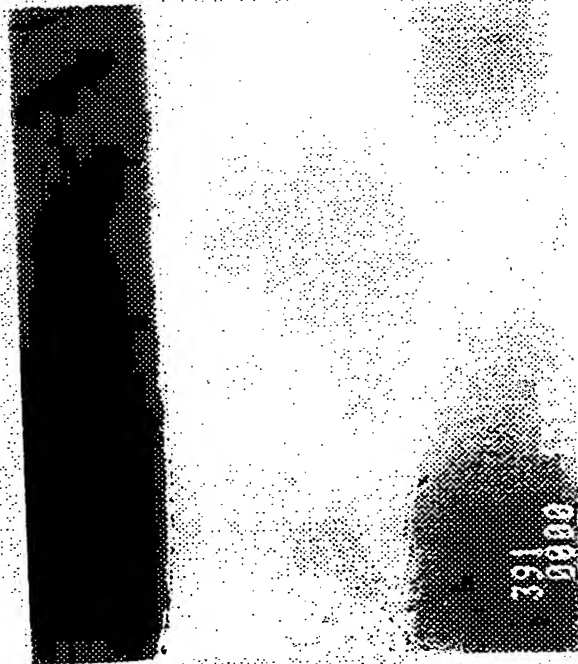
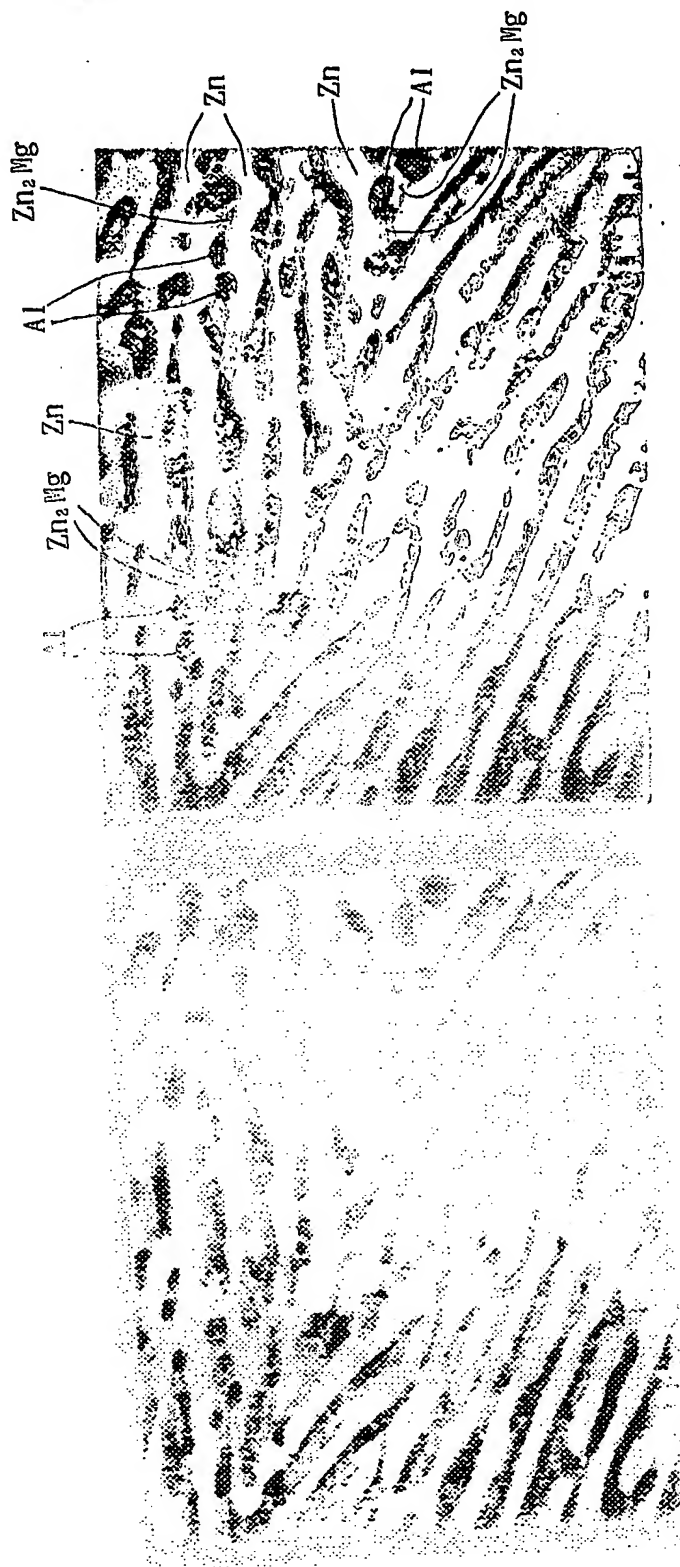
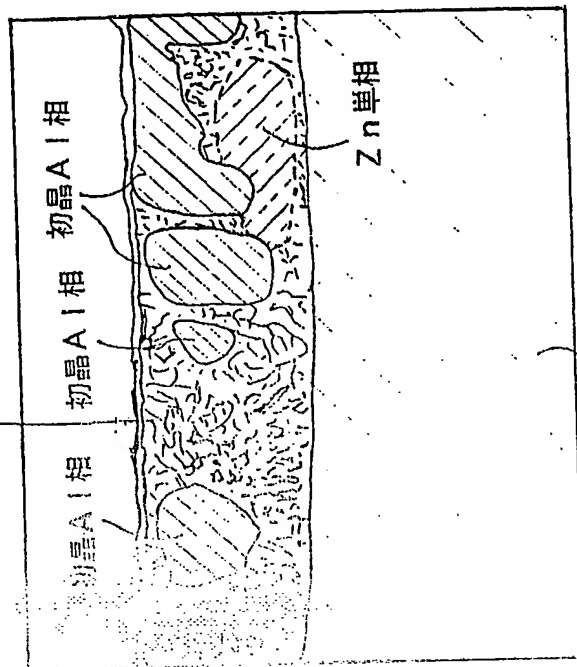


図 2



153

{Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織}



鋼板母材

図4

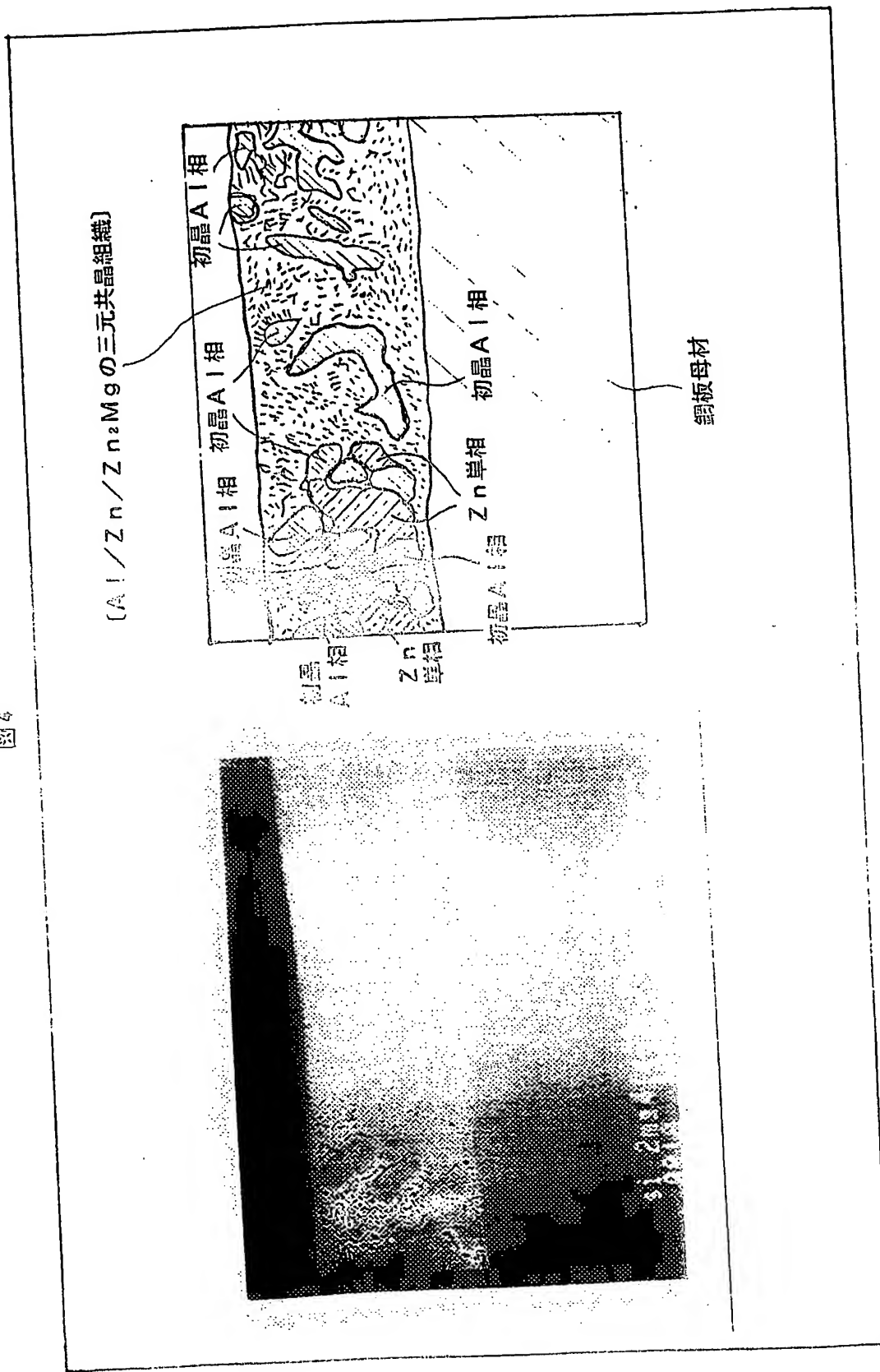


図 5



1 cm

図 6

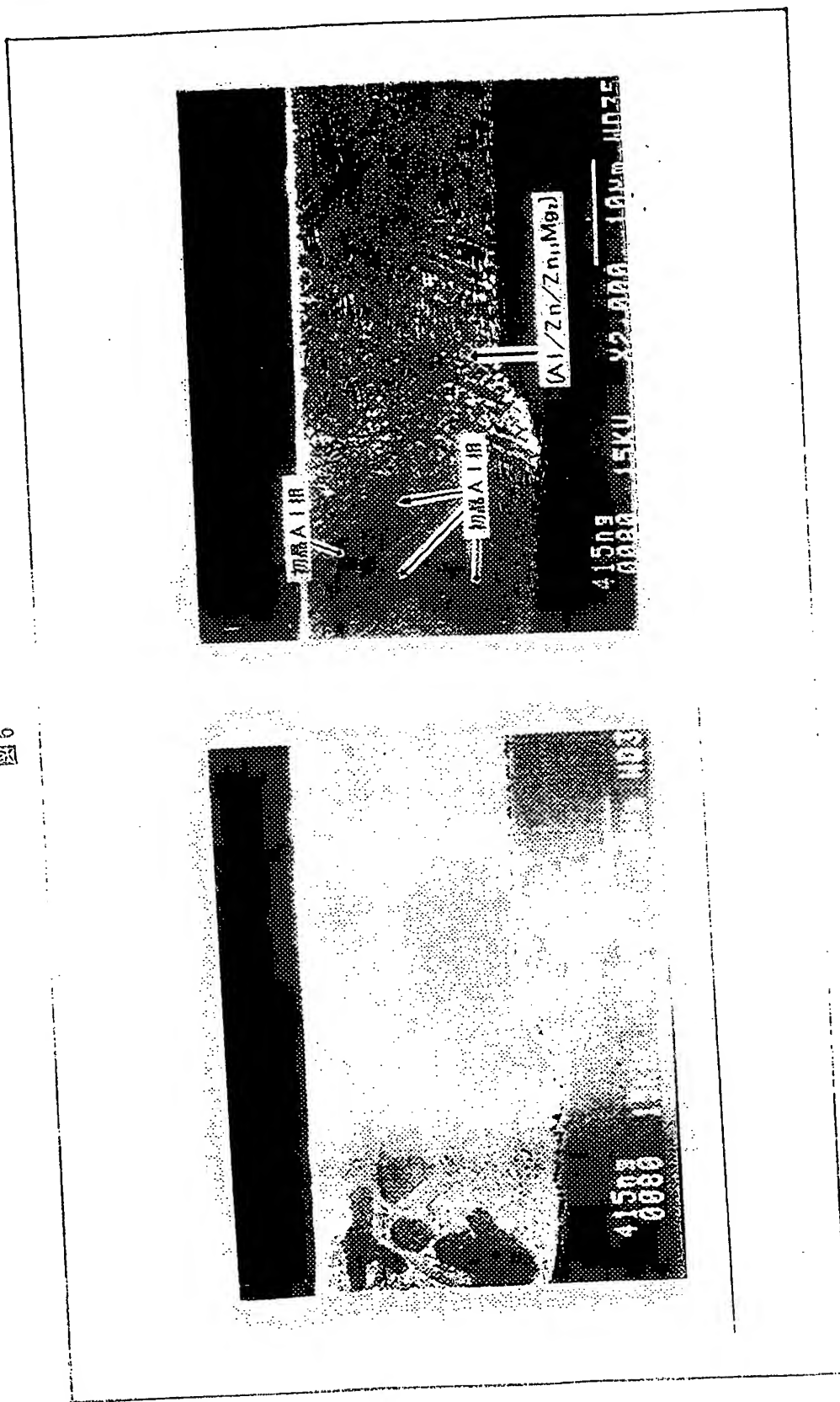
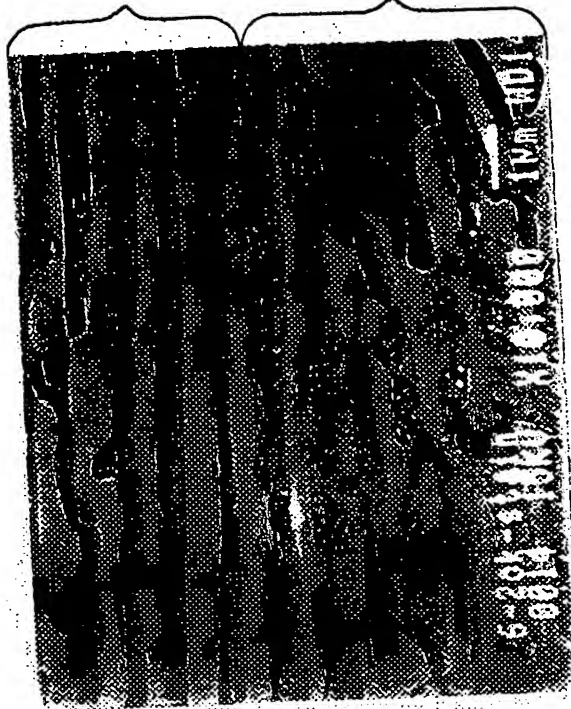


図 7



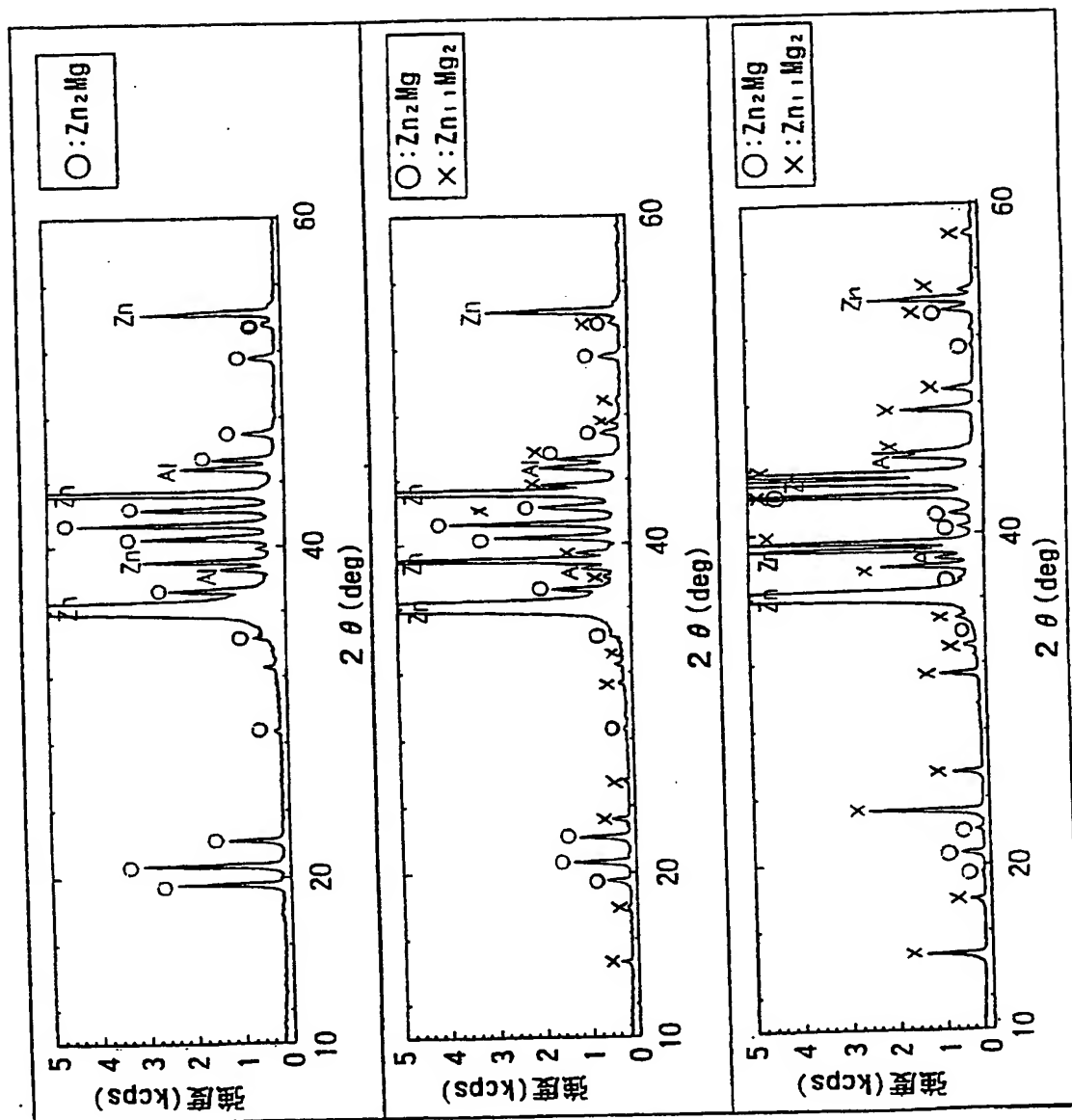
Al/Zn/Zn₂Mg

Al/Zn/Zn₂Mg₂



8

圖 9



X線回折結果 (Cu-K α)

10 / 15

図10

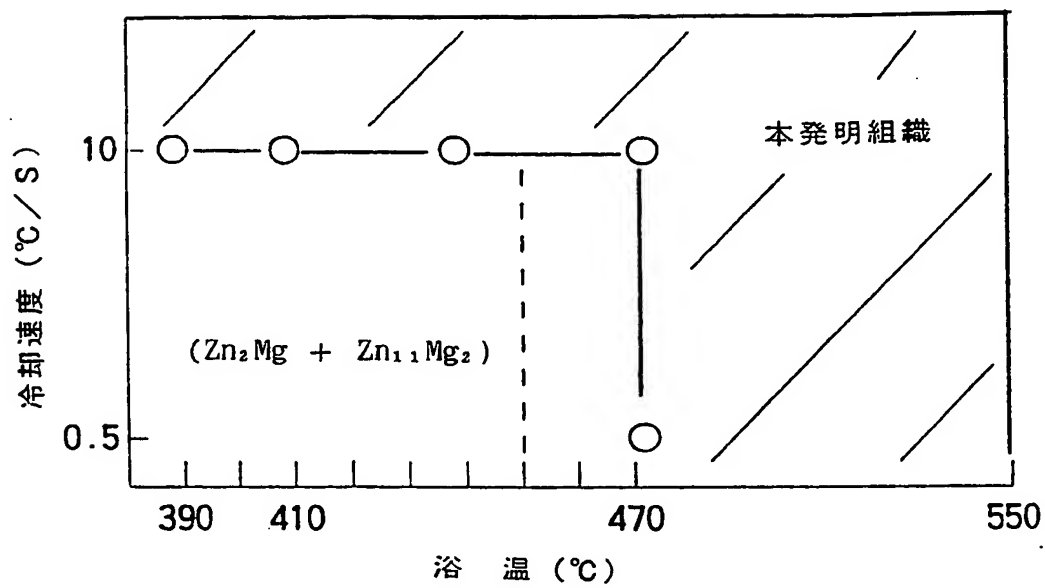


図11

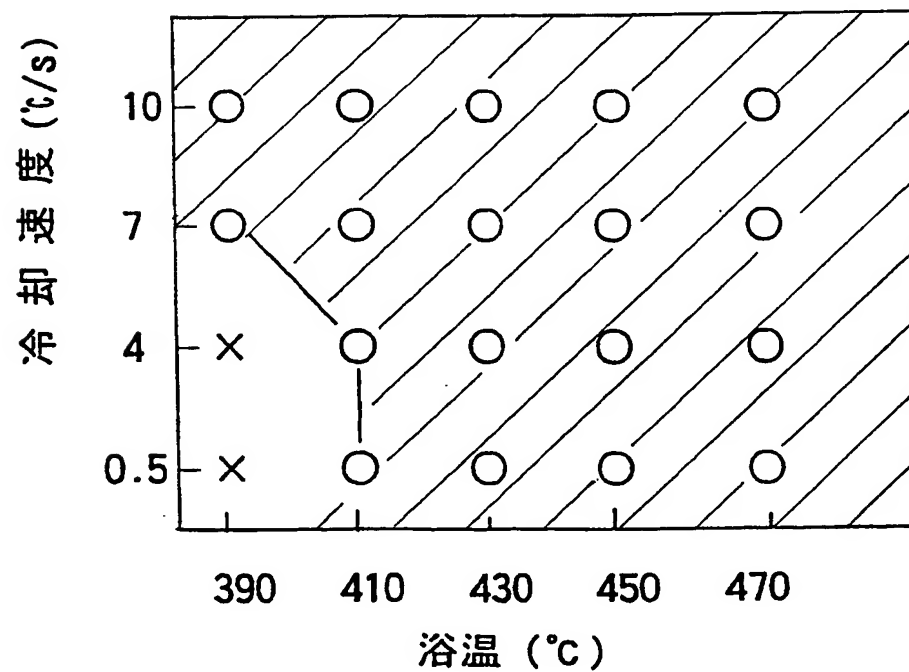
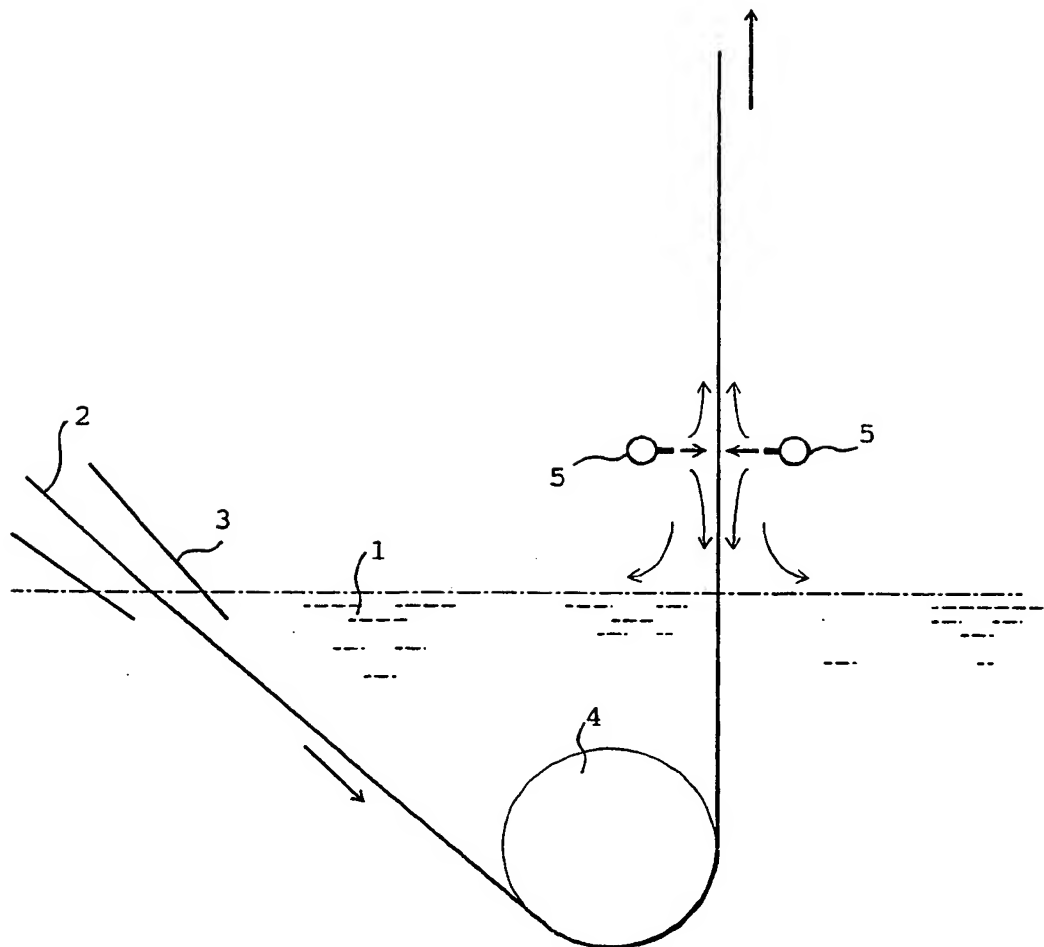


図 12



1 2 / 1 5

13

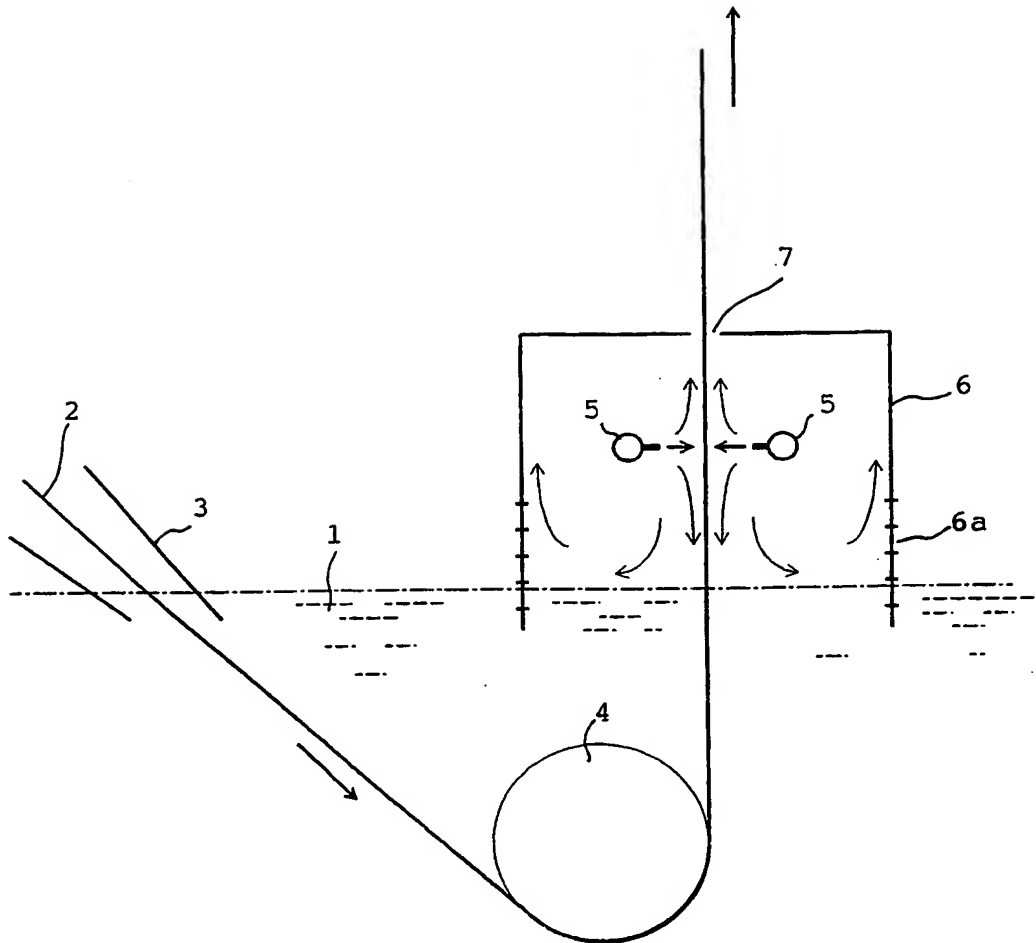
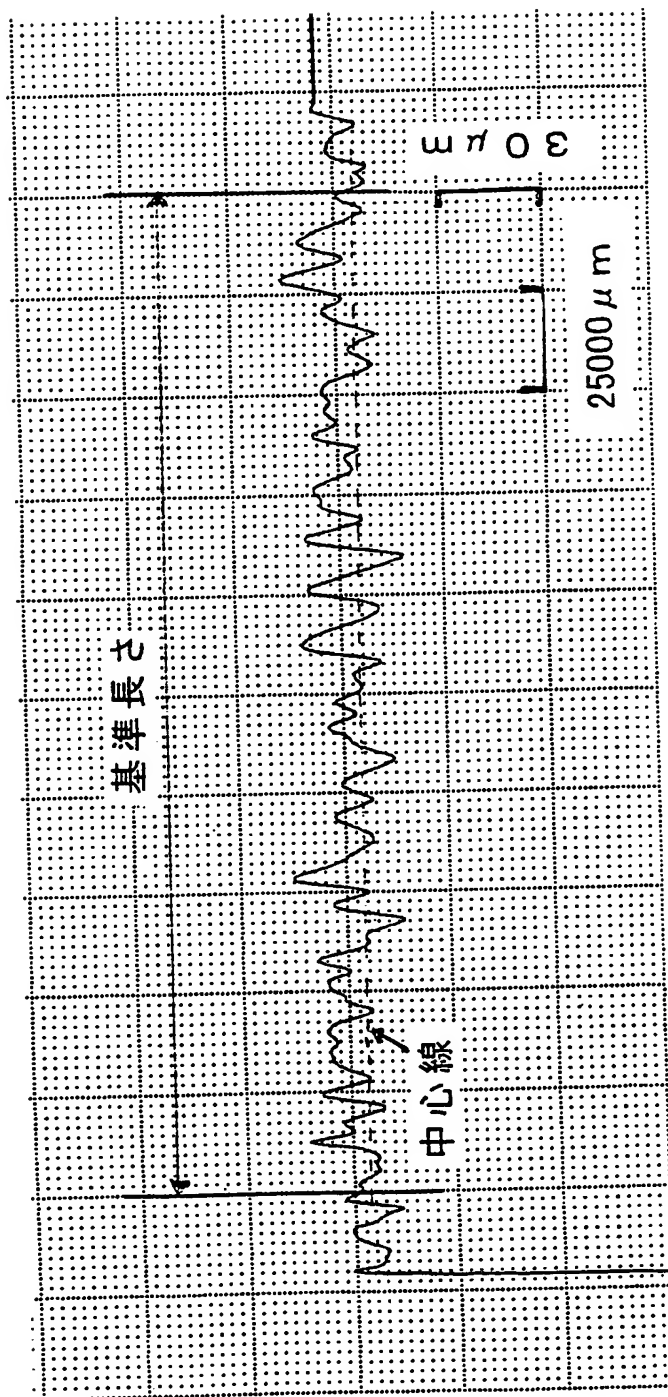


図14



めっき鋼板表面の凹凸形状曲線例

図15

No	平均高低差 (μm)	ピッチ (μm)	急峻度 (%)	目視評価
1	1.21	206612	0.025	○
2	5.06	49407	0.040	○
3	5.50	45455	0.048	○
4	3.63	68871	0.057	○
5	5.64	44326	0.065	○
6	4.79	52192	0.090	○
7	11.00	22727	0.101	△
8	5.29	47259	0.110	△
9	4.72	52966	0.121	△
10	12.34	20259	0.123	△
11	14.50	17241	0.133	△
12	22.12	11302	0.159	×
13	17.44	14335	0.181	×
14	16.20	15432	0.194	×
15	12.90	19380	0.237	×
16	35.89	6966	0.330	×

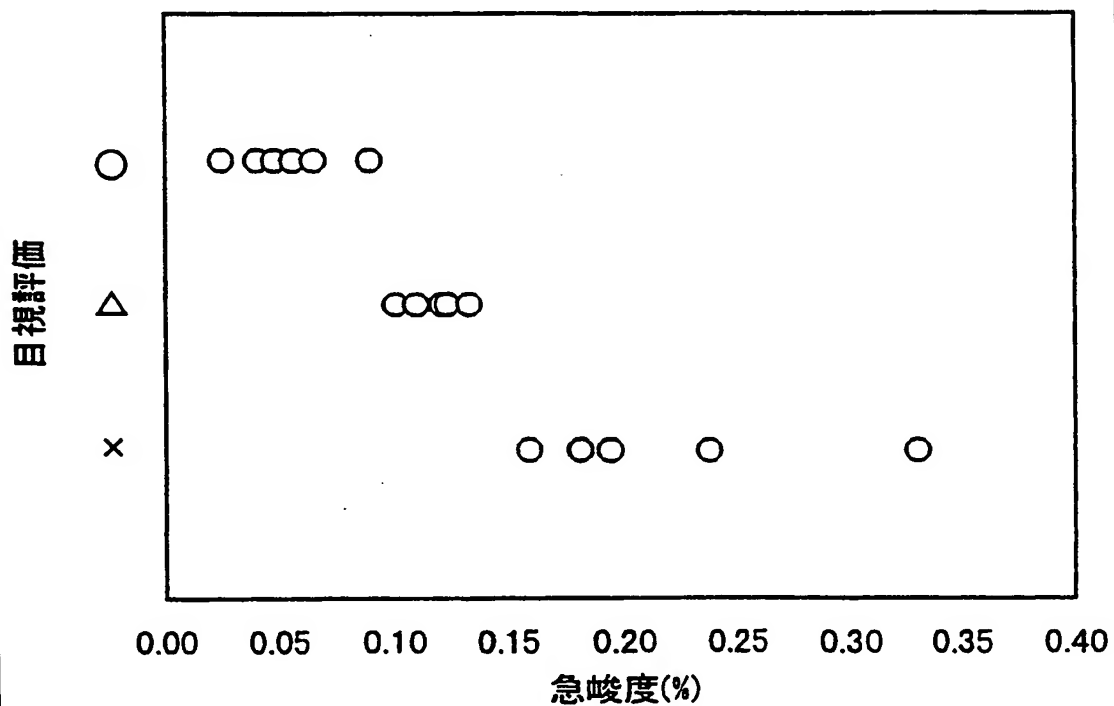
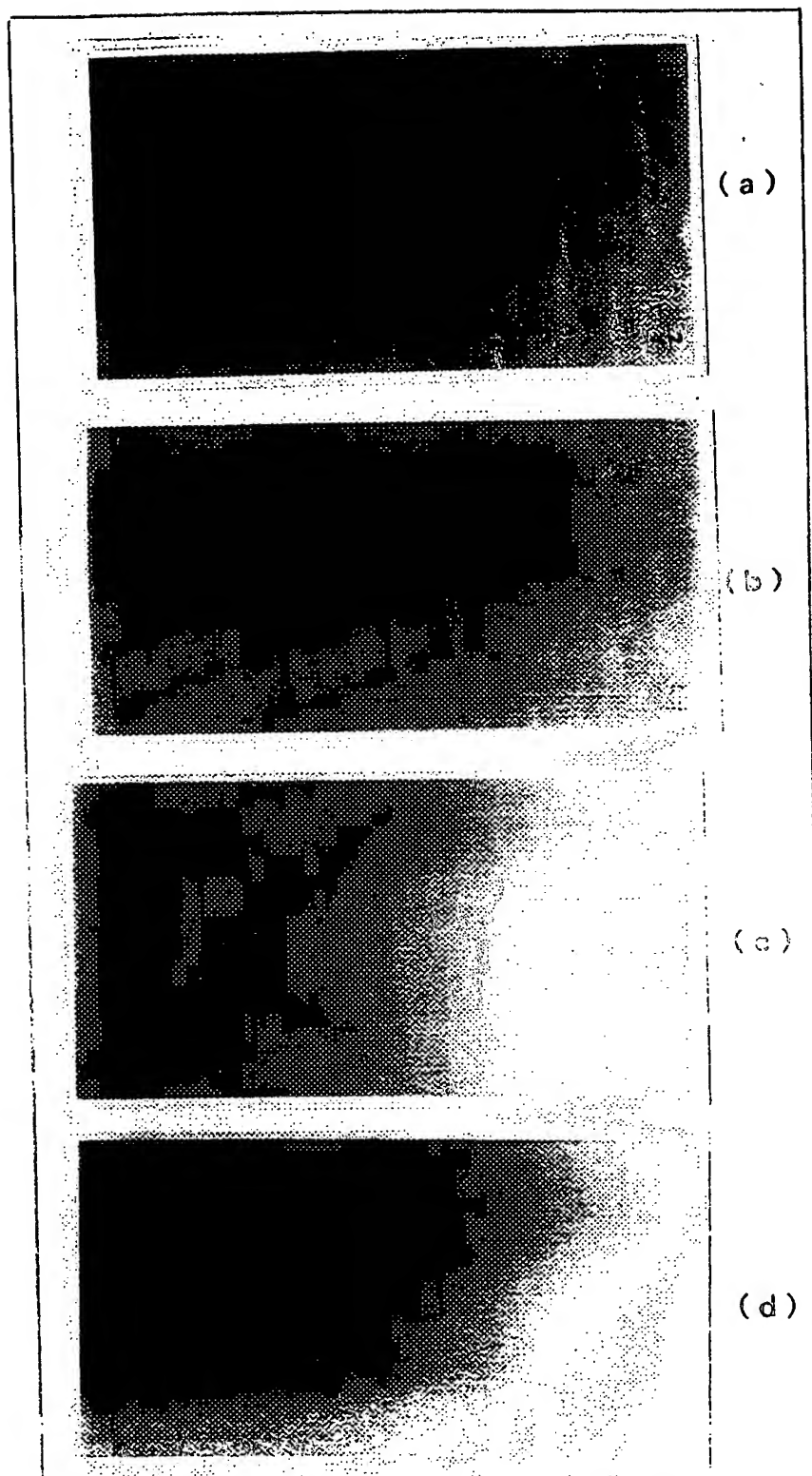


図 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C23C2/06, C23C2/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-158257, A (Nippon Steel Corp.), June 7, 1994 (07. 06. 94) (Family:none)	1 - 21
A	JP, 8-35049, A (Kawasaki Steel Corp.), February 6, 1996 (06. 02. 96) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 8-60324, A (Kawasaki Steel Corp.), March 5, 1996 (05. 03. 96) (Family: none)	1 - 21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 2, 1998 (02. 03. 98)

Date of mailing of the international search report

March 10, 1998 (10. 03. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C23C 2/06
C23C 2/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C23C 2/00~2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926~1997年
日本国公開実用新案公報 1971~1997年
日本国登録実用新案公報 1994~1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-158257, A (新日本製鐵株式会社) 07.06月. 1994 (07.06.94) ファミリーなし	1~21
A	J P, 8-35049, A (川崎製鐵株式会社) 06.02月. 1996 (06.02.96) ファミリーなし	1~21
A	J P, 8-60324, A (川崎製鐵株式会社) 05.03月. 1996 (05.03.96) ファミリーなし	1~21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.98

国際調査報告の発送日

10.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺本 光生

印

4 K

7821

電話番号 03-3581-1101 内線 3534

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.